



# Implantation ionique d'hydrogène et d'hélium à basse énergie dans le silicium monocristallin

Nabil Daghbouj

## ► To cite this version:

Nabil Daghbouj. Implantation ionique d'hydrogène et d'hélium à basse énergie dans le silicium monocristallin. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III; Université de Monastir (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016TOU30018 . tel-01386593

**HAL Id: tel-01386593**

**<https://theses.hal.science/tel-01386593>**

Submitted on 24 Oct 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE



En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Cotutelle internationale faculté des Sciences de Monastir (FSM), Université de Monastir, TUNISIE

---

**Présentée et soutenue par :**

**Nabil Daghbouj**

**le vendredi 15 janvier 2016**

**Titre :**

Implantation ionique d'hydrogène et d'hélium à basse énergie dans le silicium monocristallin

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unité de recherche :**

CEMES/CNRS

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Nikolay CHERKASHIN  
Moncef SAÏD

Chargé de recherche, CEMES, Toulouse  
Professeur, Université de Monastir

Directeur de thèse  
Co- directeur de thèse

**Jury :**

Jérôme COLIN  
Larbi SFAXI  
Frank FOURNEL  
Marc RESPAUD  
Mustapha FNAIECH  
Luciana CAPELLO  
Alain CLAVERIE

Professeur, Université de Poitiers  
Professeur, Université de Sousse  
Ingénieur-chercheur, CEA, Grenoble  
Professeur, INSA de Toulouse  
Professeur, Université de Monastir  
Ingénieur-chercheur, SOITEC, Bernin  
Directeur de recherche, CEMES, Toulouse

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES) du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), au sein du groupe NanoMat et dans le laboratoire physique de la matière condensée et nanosciences (LPMCN) de la Faculté des sciences de Monastir Tunisie.

En premier lieu, mes vifs remerciements vont au directeur du CEMES, Monsieur Alain CLAVERIE, d'abord pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, et ensuite, pour la confiance qu'il m'a témoignée.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du personnel du laboratoire du CEMES pour leur bienveillance. Dans ce cadre, je tenais à remercier plus particulièrement Mme Aurore PRUVOST et à Monsieur Joël DOUIN pour leur gentillesse.

Mes remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de prendre de leur temps pour évaluer mon travail et assister à ma soutenance :

- ✓ Jérôme COLIN, Professeur de l'université de Poitiers
- ✓ Larbi SFAXI, Professeur à l'université de Sousse
- ✓ Frank FOURNEL, Ingénieur-chercheur au CEA de Grenoble
- ✓ Marc RESPAUD, Professeur à l'INSA de Toulouse
- ✓ Moncef SAÏD, Professeur à l'Université de Monastir
- ✓ Luciana CAPELLO, Ingénieur-chercheur au SOITEC de Grenoble
- ✓ Alain Claverie, Directeur de recherche CEMES-CNRS
- ✓ Mustapha FNAIECH Professeur à l'Université de Monastir

En particulier, je tiens à remercier chaleureusement mes deux encadrants : Nikolay CHERKASHIN et Mustapha FNAIECH. Je les remercie pour leurs qualités humaines, leur disponibilité à mon égard, leur soutien dans les moments difficiles, leurs très bons conseils....Bref, je les remercie d'avoir été de formidables encadrants.

Mes remerciements sont également adressés à l'ensemble des membres de l'équipe e-Nmat pour leur aide et leur sympathie.

Merci à toutes les personnes qui ont corrigés mes chapitres de thèse :

Merci à Sylvie animatrice du groupe e-Nmat pour la correction du chapitre III.

Merci à Gérard pour la correction du chapitre II.

Merci à F-X Darras pour la correction de chapitre I, VI.

Merci à Alain, d'avoir beaucoup contribué à mon travail. Merci pour la correction du chapitre IV et celle de la présentation de la thèse. Merci pour ta patience vraiment tu m'as donné la motivation et le courage.

L'ensemble des travaux présentés ici n'aurait pu voir le jour sans l'aide et le savoir-faire de nombreuses personnes :

D'abord Béatrice Pécassou, tant pour son soutien moral que pour toute l'aide qu'elle a pu m'apporter pour l'implantation de mes échantillons. Les échanges que nous avons eus, sa spontanéité et sa grande gentillesse ont rendu les séances, à l'implanteur, beaucoup plus courtes.

Merci à Nicolas Ratel-Ramond et F-X Darras d'avoir partagé avec moi leurs temps au diffractomètre. Leur aide et leur expertise dans les rayons X m'ont été précieuses.

Merci à Vincent Paillard et Adnen Mlayeh pour leur bonne humeur et pour leur aide scientifique sur la spectroscopie Raman.

Toute ma profonde gratitude à Gregory Seine responsable du microscope à force atomique.

Merci à Christophe Deshayes, pour m'avoir aidé à utiliser le microscope électronique à balayage.

Merci à Teresa Hungría, de la plateforme Castaing, pour les nombreuses analyses SIMS qu'elle a réalisées avec rigueur.

Merci au service microscopie, à Florent Houdellier, Cécile Marcélot et Sébastien Joulié, tout autant pour les éléments scientifiques que pour les conseils pratiques qu'ils m'ont transmis et qui m'ont permis une certaine maîtrise de la microscopie électronique.

J'exprime ma profonde gratitude à Catherine Crestou et à Dominique Lamirault pour leur aide et pour m'avoir toujours accueilli avec le sourire au service préparation.

Je souhaite aussi remercier Robin Cours d'avoir su prendre le temps de me former aux différentes techniques de préparation et de m'avoir secouru lors de plusieurs situations délicates.

Evidement ces années passées au sein du CEMES n'auraient pas été aussi agréables sans la bonne humeur et l'extrême gentillesse de l'ensemble des permanents du laboratoire.

Je remercie sincèrement : Monsieur David Neumeyer (toujours gaz....), Thierry Ondarçuh, Lasfar Abdelouahed, Abdallah Bouzid, Pierre Abeilhou et Philippe Salles pour les discussions scientifiques que nous avons eues. Merci à tous d'avoir partagé les pauses café.

Je dois bien sûr également remercier chaleureusement les nombreux thésards et post-docs (Assia, Victor, Chloé, Iman, Ines, Aurélie, Alessandro, Roberta, F-X Darras, Peter, David, Zofia, Maxime V, Yann C, Maxime K, Housseem K, Hiayan Tan, Tin Tan) du laboratoire que j'ai eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai partagé de très nombreux moments.

A ma mère Saida,

Qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie. Toi qui seras et resteras pour moi symbole de courage, de sincérité et d'amour. Retrouves en ce modeste travail un des fruits de ton sacrifice et de ton dévouement avec l'espoir de te satisfaire encore plus. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A mon père Amara,

Tu as toujours sacrifié pour moi et tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli. Retrouves père dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récoltes aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier. Que Dieu te protège et te garde pour nous.

A mes chères sœurs et frères, pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés.

Pour finir, j'exprime ma gratitude à mes amis (Yousef, Nasim, Guillaume, Radouin, Faicel, Tawfik, Hamza, Khalil, Tarek, Fatehallah, Abdenour, Akrem, Zoubair, Ahmed, Minwar.....) pour les instants partagés qui m'ont permis de sortir la tête des « blisters, gas ..... ».

Merci à toutes les personnes que je n'ai pas cité et qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail.

Ces trois ans de thèses ont été pour moi une expérience extraordinairement enrichissante, tant sur le point professionnel que personnel.

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Implantation d'hydrogène et d'hélium dans le procédé Smart Cut™ .....</b>	<b>5</b>
I.1 APPLICATION DE SOI DANS LA TECHNOLOGIE MODERNE.....	6
I.2 METHODES DE FABRICATION DE SOI .....	7
I.3 PROCEDE SMART CUT™ .....	8
I.3.1 Etapes du procédé Smart Cut™ .....	8
I.3.2 Phénomènes physiques dans le procédé Smart Cut™ .....	9
I.4 CLOQUES (SANS RAIDISSEUR) .....	22
I.5 BILAN ET OBJECTIFS .....	24
<b>Chapitre II : Techniques d'analyse et méthodologies .....</b>	<b>31</b>
II.1 INTRODUCTION .....	32
II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	32
II.2.1 Implantation ionique.....	32
II.2.2 SIMS .....	33
II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) .....	34
II.2.4 Spectroscopie Raman .....	35
II.2.5 Microscope électronique à balayage (SEM).....	36
II.2.6 Microscopie optique .....	38
II.2.7 Microscope à force atomique (AFM) .....	39
II.2.8 Microscopie électronique en transmission (TEM) .....	40
II.3 METHODOLOGIES ET ANALYSES QUANTITATIVES.....	42

II.3.1 Distribution des ions implantés (SIMS) .....	42
II.3.2 Déformation hors plan générées dans la couche implantée (DRX).....	43
II.3.3 Complexes hydrogénés formés à la suite de l'implantation (Raman) .....	45
II.3.4 Différents défauts formés après l'implantation d'H et/ou d'He et un recuit (TEM) .....	46
II.3.5 Cloques formées après un recuit (microscopie optique, MEB, AFM) .....	47
II.3.6 Cloques formées après recuit (méthode des éléments finis).....	49
II.4 CONCLUSION.....	52

### **Chapitre III : Densité moléculaire d'He et d'H<sub>2</sub> à l'intérieur de cavités de cloques enfouies dans du silicium à différentes positions (profondeurs) par rapport à la surface libre .....55**

III. 1 INTRODUCTION.....	56
III. 2 DETAILS ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALES .	58
III.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	60
III.4 SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS .....	65
III.5 DISCUSSION .....	67
III.6 CONCLUSION .....	75

### **Chapitre IV : Influence de l'ordre d'implantation sur le type et l'évolution thermique des défauts résultants d'une co-implantation He-H. Rôle du dommage.....78**

IV.1 INTRODUCTION .....	79
IV.2 DETAILS EXPERIMENTAUX.....	81
IV.3 ECHANTILLONS NON RECUITS.....	83

IV.3.1 Distributions en profondeur de l'He et de l'H .....	83
IV.3.2 Profils de déformation.....	84
IV.3.3 Complexes hydrogénés .....	86
<b>IV.4 ECHANTILLONS RECUITS .....</b>	<b>87</b>
IV.4.1 Recuit 350°C 3 min.....	87
IV.4.2 Recuit 412°C 60 min.....	92
<b>IV.5 DISCUSSION .....</b>	<b>96</b>
<b>IV. 6 CONCLUSION .....</b>	<b>99</b>
 <b>Chapitre V : Impact de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H et rôle du ratio entre les doses d'implantation d'H et d'He sur l'efficacité de formation des cloques.....</b>	
<b>V.1 Introduction .....</b>	<b>105</b>
<b>V.2 Variation de l'énergie d'implantation d'He .....</b>	<b>105</b>
V.2.1 Procédure expérimentale .....	105
V.2.2 Spectroscopie Raman (non recuit) .....	107
V.2.3 Nano-bulles, platelets et fissures en MET (après recuit).....	109
V. 2.4 Cloques (expérience et simulation) .....	111
V.2.5 Densité des molécules remplissant des cloques .....	116
<b>V.3 Variation de la dose d'implantation d'He .....</b>	<b>119</b>
V.3.1 Procédure expérimentale .....	119
V.3.2 Spectroscopie Raman (non recuit) .....	121
V.3.3 Cloques (expérience et simulation) .....	122
<b>V.4 DISCUSSION.....</b>	<b>126</b>



V.5 Conclusion .....	134
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>137</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>140</b>

### INTRODUCTION GENERALE

Le développement de la microélectronique depuis le milieu du 20<sup>ième</sup> siècle est à l'origine de nombreux progrès technologiques qui ont aboutis au développement des ordinateurs, des téléphones portables, des diodes électroluminescentes (LED) et de tant d'autres. Ces nouvelles technologies ont profondément changé nos modes de vies et de toute évidence modifieront notre avenir proche. Leur développement est le fruit d'une miniaturisation continue des appareils électroniques, de la réduction de leur consommation en énergie ainsi que l'optimisation de leur performance.

Depuis les années 90, l'utilisation des structures appelés « Silicium-sur -Isolant » ou SOI dans la microélectronique a permis de considérablement accélérer la miniaturisation des dispositifs tout en améliorant significativement leur efficacité. Ces structures, qui sont composées d'un film mince de silicium déposé sur un isolant, sont aujourd'hui à la base de la fabrication des transistors qui composent les appareils électroniques. Parmi les différentes techniques mises au point pour fabriquer ces structures, le procédé Smart Cut<sup>TM</sup> développé par M. Bruel au LETI à Grenoble s'avère le plus approprié pour répondre à la demande industrielle de production à grande échelle [1]. Cette technique, qui consiste à l'implantation d'ions légers dans un substrat de silicium oxydé suivi par un collage moléculaire et un recuit, permet de transférer un film cristallin de silicium mince, de quelques centaines de nanomètres, depuis un substrat «donneur» sur un substrat « accepteur ».

L'implantation d'hydrogène à forte dose est utilisée dans le procédé Smart Cut<sup>TM</sup> afin de transférer des couches de silicium assez épaisses (>200 nm) sur un autre substrat. Il y a une forte demande technologique pour trouver et développer un procédé adapté au transfert de couches extrêmement plus minces (moins de 50 nm d'épaisseur) [2]. En principe, cet objectif pourrait être atteint simplement en plaçant le plan de fracture proche de la surface de la plaque, i.e. par implantation d'hydrogène à très basse énergie. Cependant, la largeur de distribution d'H, implanté à basse énergie pour une dose minimale nécessaire à la fracture [3], est bien comparable à l'épaisseur de la couche à transférer ce qui ne permettra pas de réaliser le transfert d'une couche très mince par le procédé Smart Cut<sup>TM</sup> en utilisant l'implantation d'H seul.

En utilisant l'implantation ionique à très basse énergie, la co-implantation d'H et d'He pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté

seul ouvre la voie à un transfert de couches extrêmement minces ( $<50$  nm). Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de l'interaction, près de la surface libre de la plaque, entre l'H et l'He, et les interstitiels et les lacunes qu'ils génèrent, restent à ce jour largement incompris.

Ce travail se décline donc autour de cinq chapitres, permettant d'une part de mieux cerner les caractéristiques physiques du matériau implanté par l'H et l'He à basse énergie, et d'autre part de proposer différents scénarii permettant de rendre compte des similarités et des différences mises en évidence tant avant recuit qu'après recuit, à basse ou plus haute température selon le type d'implantation réalisé.

Dans le chapitre I, nous décrirons brièvement les deux étapes majeures de la technologie Smart Cut<sup>TM</sup>, l'implantation ionique, le collage direct des plaques de silicium et le recuit. Ensuite, nous présenterons également l'état des connaissances concernant les phénomènes physiques mises en jeu lors du procédé Smart Cut<sup>TM</sup> et, surtout, concernant la nucléation et l'évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'H et/ou d'He dans le silicium.

Dans le chapitre II, nous décrirons les techniques expérimentales et les méthodologies que nous avons utilisées ou mises en place, pour mener à bien ce travail.

Dans le chapitre III, nous étudierons l'effet de la réduction de l'énergie d'implantation d'ions He<sup>+</sup> et H<sup>+</sup> à quelques keV sur la formation et le développement des cloques, en l'absence d'un raidisseur collé à la plaque implantée, et sur la densité surfacique d'He et d'H<sub>2</sub> que les cavités de cloques contiennent. À l'aide d'une combinaison de techniques expérimentales et la simulation par éléments finis, nous déduirons la pression à l'intérieur des cavités de cloques observées expérimentalement. Reliant la pression à l'intérieur d'une cloque aux concentrations de molécules de gaz qu'elle contient, nous déduirons les densités surfaciques d'atomes d'He et d'H contenus dans les populations de cloques.

Le chapitre IV est dédié à l'étude du rôle du dommage ionique, c'est-à-dire des défauts résultants d'une co-implantation d'He et d'H, sur la formation et l'évolution thermique de la microstructure du silicium implanté. Cette étude sera menée en fonction de l'ordre d'implantation. Nous expliquerons la différence en efficacité de coalescence des cloques en fonction de l'ordre d'implantation vis à vis de la répartition de l'H et d'He parmi des

différents complexes pouvant être formés dans la zone où l'H est implanté au cours des phénomènes de précipitation qui suivent les étapes d'implantation et de recuit.

Dans le chapitre V, nous étudierons, dans un premier temps, l'impact de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, et dans un second temps, le rôle du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H sur l'efficacité de formation des cloques lors d'une co-implantation d'He puis d'H dans du Si suivi par un recuit. Nous relierons les densités surfaciques d'atomes d'He et d'H contenus dans les populations de cloques au dommage ionique créé lors d'implantation. Finalement, nous expliquerons la différence en efficacité de coalescence des cloques en fonction de leurs positions en profondeur et des densités surfaciques d'atomes d'He et d'H contenus dans les populations de cloques en la reliant à la variation de l'augmentation d'énergie élastique des cloques par rapport à leur surface.

### REFERENCES

- [1] M. Bruel, Mater. Res. Innov. 3, 9 (1999).
- [2] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, M. A. Green, J. of Appl. Phys. 101 (9), 093105 (2007).
- [3] Thierry Poumeyrol, "Etude du mécanisme de transfert dans le procédé Smart-Cut: application à l'élaboration d'une structure SOI (Unibond)", thèse INPG (1996).

**Chapitre I : Implantation d'hydrogène et d'hélium dans le procédé  
Smart Cut™**

Le SOI (« Silicon On Insulator »), ou silicium sur isolant, est un substrat avancé permettant d'améliorer les performances des composants électroniques. L'utilisation de SOI diminue la consommation des circuits électroniques par rapport à l'utilisation de silicium massif tout en gardant des fréquences de fonctionnement équivalentes, ou à consommation d'énergie identique, le SOI permet d'augmenter les cadences de fonctionnement des composants. Il est de plus en plus utilisé dans l'industrie, mais malgré ces avantages, il se heurte notamment à un coût de revient supérieur au silicium massif, principalement pour deux raisons. La première raison est que le SOI est élaboré à partir de silicium massif, mais comporte de nombreuses étapes de fabrication, il se vend donc plus cher que du silicium massif. La deuxième raison est que la conception et la fabrication des composants sur silicium massif ne peuvent pas être adaptées directement au SOI. Un enjeu majeur pour augmenter sa diffusion consiste donc à réduire le coût de revient du SOI.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter brièvement les étapes clés de la technologie Smart Cut<sup>TM</sup>, l'implantation ionique et le collage direct des plaques de silicium. Suite à cela, nous décrirons les mécanismes physiques intervenants dans ce procédé. La technologie Smart Cut<sup>TM</sup> utilisait initialement l'implantation ionique d'hydrogène à forte dose. Cependant, dans l'objectif de réduire le coût de revient et d'améliorer la qualité des produits, l'étape d'implantation ionique a évolué vers une co-implantation hélium / hydrogène. Nous présenterons ensuite un état de l'art non exhaustif du comportement de l'hydrogène et de l'hélium dans le silicium après implantation et après recuit puis nous discuterons l'effet de l'énergie d'implantation sur la dose nécessaire à la fracture. Nous terminerons ce chapitre avec une liste de questions technologiques et scientifiques que ce travail de thèse se propose d'éclaircir.

## I.1 APPLICATION DE SOI DANS LA TECHNOLOGIE MODERNE

Afin de répondre aux besoins d'accroissement de la densité d'intégration et d'éliminer plusieurs problèmes liés au substrat massif dans les technologies nanométriques, la technologie silicium a évolué vers la technologie SOI.

L'utilisation des structures SOI (Silicon- On- Insulator) est apparue dans les années 60s pour fabriquer de circuits intégrés très rapides [1]. Cette technologie a connu son essor à partir des années 80s [2]. La structure SOI, est constituée d'un empilement d'une couche de silicium sur une couche d'isolant (Fig. I-1) déposé sur un substrat qui joue le rôle d'un support mécanique.

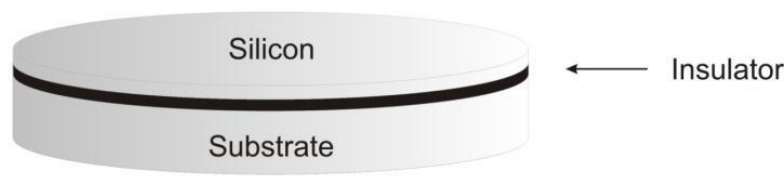


Figure I-1: Schéma de (SOI) substrats de silicium sur isolant.

La couche du silicium dans la structure est une couche active du dispositif. Son épaisseur dépend de l'application dans laquelle elle sera utilisée (à basse ou haute tension) et peut varier de 50nm à 100µm [3, 4].

Le matériau couramment utilisé comme substrat est le silicium. Ce choix est pour des raisons de compatibilité avec les technologies classiques et de coût. Au contraire des dispositifs conventionnels sur silicium, il n'existe donc pas de contact entre la couche du semi-conducteur et son substrat. Ceci a pour avantage de réduire les effets capacitifs parasites ainsi que les fuites vers le substrat et d'augmenter le gain en courant [5]. L'un des principaux domaines d'application de cette technologie sont les circuits intégrés qui fonctionnent sous haute température et aussi le marché des systèmes portables d'où l'intérêt général qui lui est accordé [6, 7].

L'isolant peut être soit, l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), le saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [8, 9]. Le substrat support peut lui aussi être différent du silicium, c'est le cas du verre pour la fabrication d'écrans LCD (Liquid Crystal Display) [10].

## I.2 METHODES DE FABRICATION DE SOI

Il existe trois méthodes principales de fabrication de SOI, notamment:

- BESOI (Bond and Etch-back SOI) qui consiste au collage moléculaire d'une plaque du silicium oxydé avec une autre plaque du silicium suivi par un polissage mécano-chimique de la face arrière d'une des deux plaques [11, 12].
- SIMOX ou SIMNI (Separation by Implantation of Oxygen or Nitrogen) qui consiste à former une couche d'isolant à une certaine profondeur par l'implantation d'oxygène (SIMOX) ou d'azote (SIMNI) suivi par un recuit à haute température [13, 14].
- Smart Cut<sup>TM</sup> qui consiste à l'implantation d'ions légers dans un substrat de silicium oxydé suivi par un collage moléculaire et un recuit [15]. Nous nous limitons ici essentiellement au procédé Smart-Cut<sup>TM</sup> basé sur l'implantation d'hydrogène et d'hélium.



### I.3 PROCEDE SMART CUT™

#### I.3.1 Etapes du procédé Smart Cut™

Le procédé Smart Cut™ [15-19] sert à reporter une fine couche de cristal sur n'importe quel substrat. Il a été inventé par M. Bruel (ingénieur CEA) en 1991 et a été appliqué par la société SOITEC pour la fabrication de SOI.

Le procédé comporte cinq étapes. Initialement nous disposons de deux plaques identiques de silicium monocristallin. Nous laissons l'une de ces plaques intacte qui sera le substrat de la structure SOI. Nous appliquons à l'autre plaque une oxydation thermique. La couche d'oxyde ainsi formée correspond à la couche d'oxyde dans la structure SOI. L'oxydation est suivie et par une implantation ionique à haute dose [20]. Les ions implantés traversent la couche d'oxyde et se localisent à une certaine profondeur (dans le silicium) (Fig. I-2), fixée par l'énergie d'implantation [21]. Il s'agit d'ions légers ( $H^+$  et/ou  $He^+$ ) [20, 22-25].

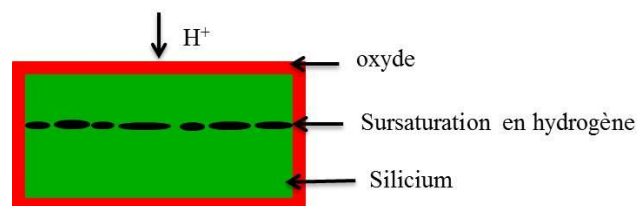


Figure I-2: Etape d'implantation ionique du Smart Cut™.

La plaque intacte et la plaque traitée sont ensuite collées par un collage moléculaire (Fig. I-3). Cela va permettre de solidariser les deux substrats.

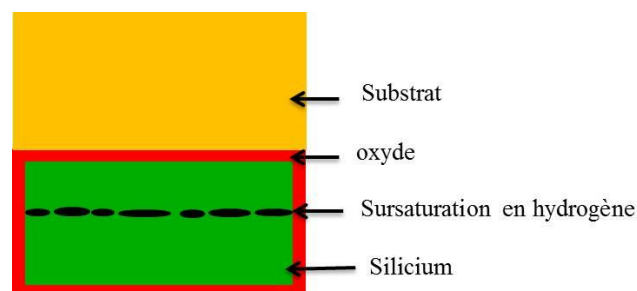


Figure I-3: Etape de collage moléculaire du Smart Cut™

Cette structure subit un recuit thermique (entre 350°C et 600°C) pour provoquer la croissance des fissures enterrées jusqu'à la rupture du silicium. Nous obtenons ainsi deux

substrats : un substrat de silicium et un substrat de SOI. Le substrat de silicium peut être réutilisé dans le procédé Smart Cut™ (Fig. I-4).

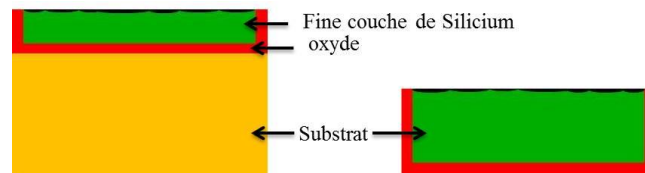


Figure I-4: Structure finale du SOI

Le SOI subit un recuit à haute température (1100°C) pour éliminer les défauts présents dans sa structure après le transfert. Ensuite, un polissage mécano-chimique est appliqué afin de réduire la rugosité de la surface du SOI et d'ajuster son épaisseur. Ce procédé de fabrication semble complexe et couteux. En revanche, il est actuellement le procédé de fabrication le plus rentable. En effet les plaques de silicium sont recyclable ce qui évite la perte de la matière. La couche du silicium dans la structure SOI, produite par le procédé Smart Cut™, est caractérisée par une meilleure homogénéité et uniformité. L'épaisseur de la couche transférée dépend de l'énergie d'implantation ionique alors que l'épaisseur de la couche traitée est ajustable par l'étape du polissage électro- chimique. L'épaisseur de la couche d'oxyde est aussi ajustable. Il est à noter que le procédé Smart Cut™ peut servir à reporter des couches à base de matériaux autres que le silicium (SiC, GaAs, InP, ...). [26-29].

### I.3.2 Phénomènes physiques dans le procédé Smart Cut™

L'implantation ionique permet d'introduire des impuretés à l'intérieur d'un substrat. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions, accélérés à des énergies variant de quelques keV à quelques MeV. Dans le cadre de la technologie Smart Cut™, l'objectif est d'introduire l'hydrogène et/ou l'hélium pour fragiliser le matériau localement, à une profondeur donnée. La profondeur des ions implantés est modulée par l'énergie des ions implantés. Lors de l'implantation d'ions, un ion incident peut transférer une partie de son énergie cinétique à un atome de la cible. Lorsque cette énergie est égale ou supérieure à l'énergie « seuil de déplacement » (12-15 eV dans le silicium), cet atome est éjecté de son site cristallin. Il se forme alors une paire de Frenkel (un atome interstitiel de silicium « libre » et une lacune). Si cet atome « de recul » reçoit suffisamment d'énergie, il peut à son tour générer d'autres paires de Frenkel et ainsi développer une cascade de déplacement. À température ambiante, une partie de ces interstitiels et de ces lacunes peut se recombiner de façon dynamique et

s'annihiler pendant ou immédiatement après l'implantation. Une autre partie peut se précipiter sous forme de complexes  $I_n$  ou  $V_m$ . Cependant, à cause des affinités chimiques et des diffusivités différentes, les ions implantées peuvent limiter l'efficacité du processus d'annihilation ou de précipitation des défauts en réagissant soit avec les lacunes soit avec les interstitiels de silicium pour former des complexes stables. Les types et les quantités de complexes formés dans la matrice après une implantation déterminent le développement du système ayant subi un recuit.

L'implantation ionique d'ions légers dans le Si suivi par un recuit thermique conduit à la nucléation et la croissance d'objets 2D remplis par du gaz (platelets) qui génèrent une très forte contrainte dans le réseau cristallin environnant. Pendant ce recuit, les platelets croissent en taille suivant une maturation d'Ostwald puis coalescent, ce qui conduit, in fine, à la formation de fissures parallèles à la surface. Par ailleurs, l'évolution thermique des platelets et fissures contrôle également la fracture et le transfert de couches à la base du procédé Smart Cut<sup>TM</sup>.

Dans la partie suivante, nous allons rappeler l'état des connaissances concernant la nucléation et l'évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'H et/ou d'He dans le silicium.

### *1.3.2.1 Implantation d'H*

L'implantation ionique d'hydrogène crée des défauts qui se précipitent sous forme de différents complexes dans les instants qui suivent l'implantation. L'hydrogène réagit avec des lacunes pour former des complexes stables (à température ambiante) de type  $V_nH_m$  et  $VH_n$ . Plusieurs complexes mono-lacunaires ( $VH_{1-4}$ ) et multi-lacunaires ( $V_2H$ ,  $V_2H_2$ ,  $V_3H$  et  $V_2H_6$ ) existent [30]. Egalement, l'hydrogène forme des complexes avec des interstitiels, il s'agit du complexe  $IH_2$  [31]. La présence de ces complexes dans la matrice de silicium a été détecté à travers l'apparition de leurs signatures sur les spectres Raman [32] et FTIR [33].

La Figure I-5 montre un exemple du spectre Raman de silicium implanté avec l'H. Dans la gamme des basses fréquences (LF,  $\lambda < 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ces modes correspondent aux complexes multi-lacunaires  $V_nH_m$  ( $n \geq m$ ) et  $IH_2$ . Dans la gamme des hautes fréquences (HF,  $\lambda > 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ils correspondent aux complexes multi-hydrogénés tels que  $VH_4$ ,  $VH_3$  et  $V_2H_6$ .

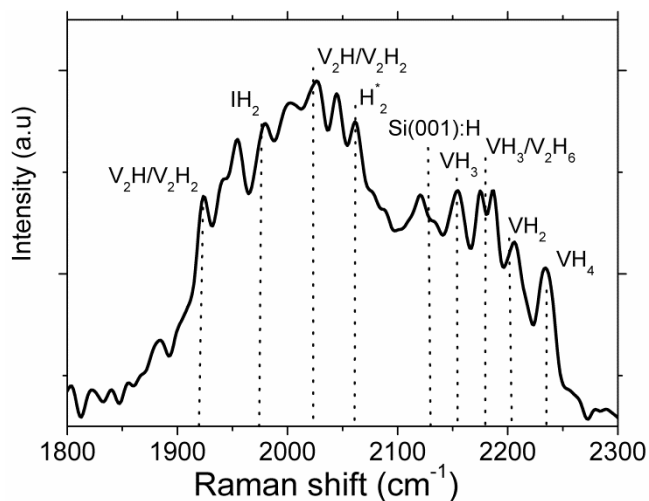


Figure I-5: Spectre Raman mesuré après une implantation d'hydrogène ( $10 \text{ keV} - 7.10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ) à température ambiante dans un wafer de silicium (001) (spectre de notre travail).

Les types des complexes et les modes de vibration associés sont mentionnés dans le Tableau I-1.

Défauts associés	Modes de vibrations ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{V}_2\text{H}$ , $\text{V}_2\text{H}_2$	1930, 2025 [34]
$\text{IH}_2$	1980–1990 [31]
$\text{V}_2\text{H}_6$	2182 [35]
$\text{VH}$	2025 [34]
$\text{VH}_2$	2121, 2144 [36]
$\text{VH}_3$	2161, 2182 [34]
$\text{VH}_4$	2208 [33, 34], 2234 [37]
$\text{Si-H (111)}$	2066, 2083 [34]
$\text{Si-H}_2 \text{ (001)}$	2105, 2121 [37]
$\text{Si-H}_3$	2130 [38], 2166 [39], 2183 [40]

Tableau I-1 : Modes de vibrations des différents complexes hydrogénés dans le silicium.

Les mesures optiques par spectroscopie Raman ou infra-rouge permettent seulement d'identifier la présence de différents complexes, mais ne donnent pas leurs concentrations. Toutefois, les variations de ces signaux permettent de mettre en évidence les tendances, à l'augmentation ou à la diminution, de la concentration de ces complexes, par exemple au cours d'un recuit [25, 41]. Récemment, Cherkashin et al [42] et Darras [43] ont proposé un modèle original et générique décrivant la co-précipitation de défauts ponctuels libres sous la forme de complexes qui a permis de calculer les concentrations des différents types de complexes qui se forment en fonction de la concentration d'hydrogène et donc en fonction de la profondeur pour une énergie d'implantation et une dose donnée. Ce modèle a été calibré à partir de mesures expérimentales des variations de la déformation du cristal implanté en fonction de la profondeur. Cette déformation résulte de la superposition des champs de déformation individuels générés par les différents complexes.

La Figure I-6 montre un exemple du profil de déformation hors du plan en fonction de la profondeur extrait à partir d'une simulation du spectre de diffraction des rayons X [44].

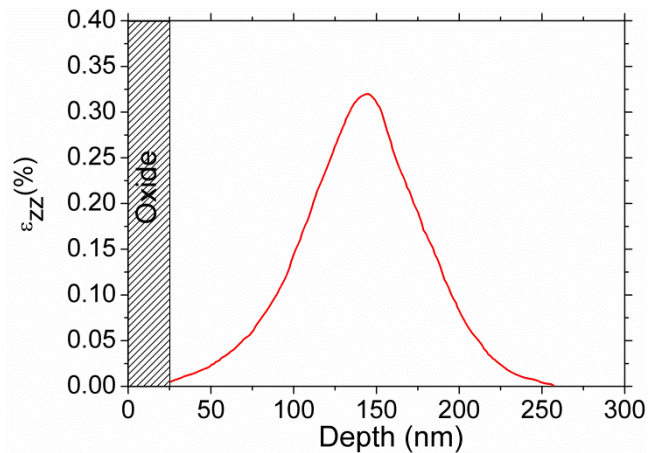


Figure I-6: Profil de déformation « hors du plan » après implantation d'H à 10 keV pour une dose de  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (profil de notre travail).

Une telle déformation résulte de la relaxation élastique de la contrainte vers la surface libre de la plaque. Elle est un des ingrédients jugé les plus importants sur la voie de transformation de la microstructure du système lors du recuit.

L'implantation d'H dans le Si suivi par un recuit thermique conduit à la nucléation et la croissance d'objets 2D remplis par du gaz d'H<sub>2</sub> (platelets) qui génèrent une très forte contrainte dans le réseau cristallin environnant. Un platelet résulte de la co-précipitation de

lacunes et d'hydrogène. Les platelets ont la forme de disques d'épaisseur de l'ordre du 0.5 nm [43] (Fig. I-7).

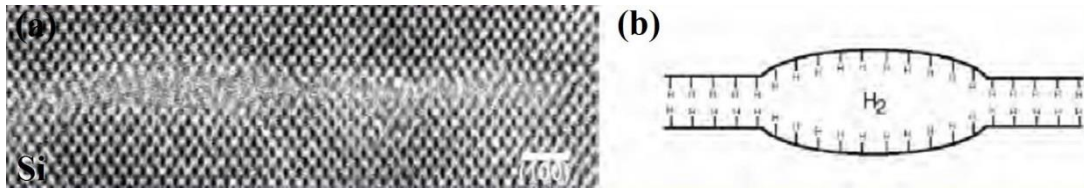


Figure I-7: Image en haute résolution d'un platelet (a), représentation schématique d'un platelet (b) d'hydrogène [45].

Les platelets peuvent exister sous forme de deux familles: une famille de platelets  $\{001\}$  parallèles (et perpendiculaires) à la surface de la plaque (001) et une famille de platelets  $\{111\}$  inclinés par rapport à la surface de la plaque (001). En raison des symétries, il existe donc 4 variants  $\{111\}$  et 3 variants  $\{001\}$  comme décrit dans la Figure I-8.

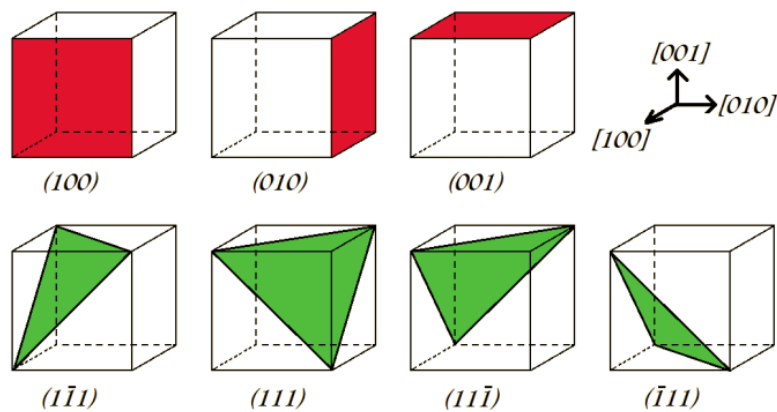


Figure I-8: Plans dans lesquels peuvent se former les platelets d'hydrogène dans le silicium [43].

La répartition des platelets selon différents plans cristallographiques est une fonction de la contrainte générée dans la zone implantée par l'implantation [43]. L'énergie de formation d'un platelet dépend également de l'interaction entre ce platelet et un éventuel champ de contrainte.

Une faible contrainte, obtenue par exemple lorsque la concentration locale d'H est suffisamment petite, favorise la formation des platelets  $\{111\}$  plutôt que des platelets (001) (parallèles à la surface) ce que nous voyons sur la Figure I-9.

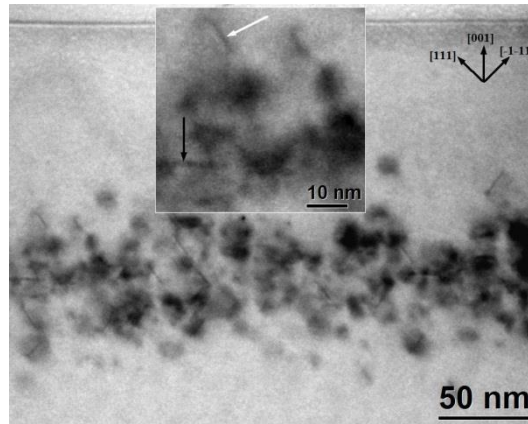


Figure I-9: Images MET en section transverse de l'échantillon implanté par l'H et recuit à 350°C pendant 3 min. La flèche blanche représente un platelet (111), la flèche noire représente un platelet (001) (image de notre travail).

Pendant un recuit, les platelets croissent en taille suivant une maturation d'Ostwald [42] puis coalescent [33], ce qui conduit, in fine, à la formation de fissures parallèles à la surface. Une telle interaction entre des platelets est une fonction de leur taille, densité, type cristallographique et du champ de déformation qu'ils génèrent.

Un platelet peut être assimilé à une boucle de dislocation ayant un vecteur de Burgers effectif. Ce vecteur décrit la déformation des plans imposée par la pression du gaz [45]. Les valeurs du vecteur de Burgers « mesurées » par différents auteurs divergent fortement ( $b\{001\}=0.6$  nm [46],  $b\{111\}=0.30\pm0.01$  nm [47],  $0.1$  nm  $< b\{001\} < 0.3$  nm [48]). Récemment, Darras et al [43] ont bien raffiné la valeur de l'amplitude du vecteur de Burgers à  $1.5\pm0.03$  Å en utilisant une méthode de mesure du champ de déplacement autour des platelets par l'holographie électronique en champ sombre. Cette valeur de l'amplitude du vecteur de Burgers a permis d'estimer la pression à l'intérieur de platelets d' $H_2$ , d'un diamètre de 9 nm, à 14 GPa en utilisant l'expression [45] :

$$P = \frac{b_{eff}\mu}{\pi r(1-\nu)} \left[ \ln\left(\frac{8r}{\alpha}\right) - 1 \right], \quad (I-1)$$

où  $r$  est le rayon du platelets,  $\alpha$  une constante égale à quelque distances atomiques,  $\mu$  le module de cisaillement,  $\nu$  coefficient de Poisson et  $b_{eff}$  l'amplitude du vecteur de Burgers.

Une augmentation du diamètre d'un platelet conduit à la diminution de la pression du gaz qui le remplit. Cependant, pour un platelet de diamètre de quelques dizaines de nanomètres, la pression est toujours supérieure à quelques GPa. Pour cette gamme de valeurs de pression, la concentration d' $H_2$  est quasi-indépendante d'une variation de la pression comme nous pouvons le voir sur la Figure I-10.

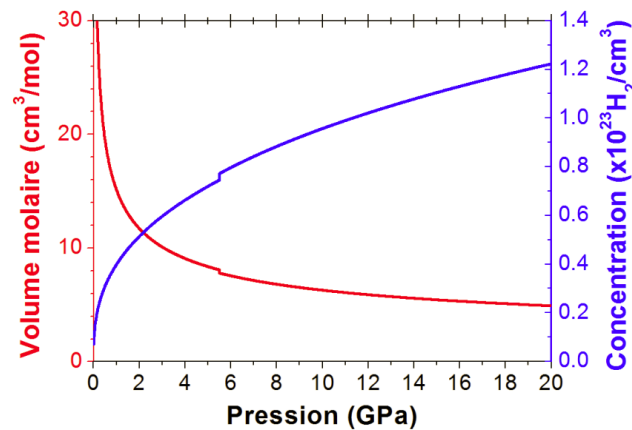


Figure I-10: Le volume molaire et la concentration de  $H_2$  en fonction de la pression à une température de  $25^\circ C$  (d'après [43] et [49]).

Par conséquent, la valeur du vecteur de Burgers de  $1.5\text{\AA}$ , déterminée pour un platelet de diamètre de 9 nm, peut être considérée comme une bonne approximation pour des platelets d'un diamètre bien supérieur à 9 nm.

Pendant un recuit, les platelets, qui sont suffisamment proches les uns des autres, grands et pressurisés, se coalescent sous forme de fissures. Dans le cas où le collage de la plaque intacte sur la plaque implantée est réalisé avant le recuit, la relaxation élastique de la contrainte, induite par la pression dans chaque platelet (ou fissure), au travers d'une déformation de la surface est inhibée. Dans ce cas, la contrainte est relaxée plastiquement par une rupture latérale du silicium, ce qui permet la coalescence continue des fissures et, éventuellement, la fracture de la structure [15, 50].

La Figure I-11 montre un exemple d'image de cavités de fissures de plusieurs microns de diamètre, vue de dessus, obtenue par l'interférométrie optique [41].



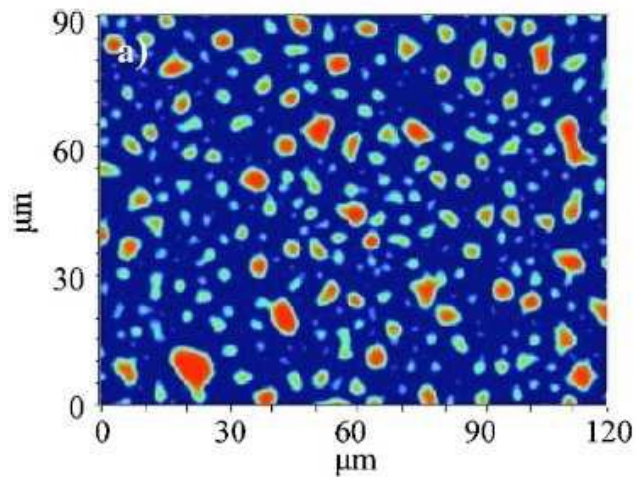


Figure I-11: Image en vue plane obtenue par interférométrie optique de microfissures dans du silicium implanté en hydrogène et recuit [41].

Cette technique est bien adaptée à l'étude de l'évolution thermique des populations de fissures à grande échelle. L'étude de l'évolution thermique des fissures a fait penser que, dans un premier temps, cette croissance s'effectuait par deux mécanismes: la maturation d'Ostwald et la coalescence [41]. Cependant, cette technique ne permet que de visualiser des fissures d'un diamètre supérieur (au mieux) à  $0.5\ \mu\text{m}$  ce qui sous-estime la fraction surfacique réelle des fissures. Néanmoins, en utilisant une optique infra-rouge, la visualisation des fissures peut être bien améliorée [51]. La Figure I-12 montre l'évolution thermique des fissures en fonction du temps du recuit observée in-situ [51].

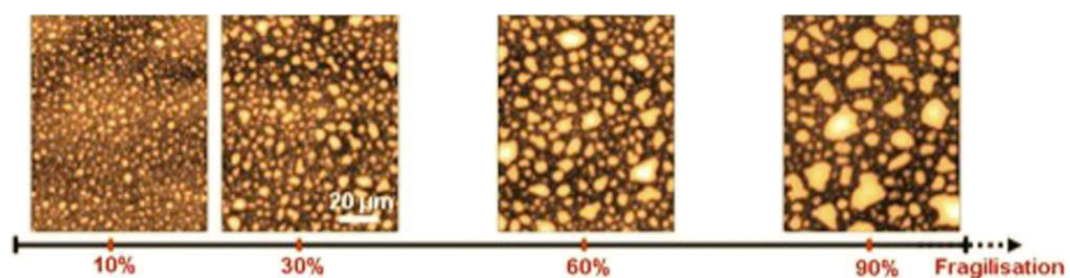


Figure I-12 : Croissance de fissures enterrées dans un substrat observée in-situ en fonction du temps de recuit par microscopie optique [51].

De façon évidente, l'analyse statistique des images a montré que la fraction surfacique des fissures augmente lors du recuit, ce qui a permis de conclure que c'est le phénomène de coalescence qui détermine la croissance des fissures. Cette croissance des micro-fissures se termine par le déclenchement d'une onde de fracture qui se propage dans le matériau à des

vitesses de l'ordre de plusieurs kilomètres par seconde et permet la coalescence presque simultanée de toutes les fissures qui sont présentes dans le substrat [51]. Dans ce travail, les auteurs ont montré qu'une augmentation de la dose d'H implanté de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  conduit à la diminution de l'énergie d'activation de la fracture. Une telle accélération de la fracture avec la dose a été supposée être le résultat de l'augmentation de la fraction d'H qui pressurise des fissures lors de recuit. L'H a été implanté à 32 keV ce qui conduit à la formation de fissures à une distance de 300 nm de la surface de la plaque implantée.

Dans le même temps, il a été montré par Poumeyrol et al [52] que la dose minimale d'H nécessaire à la fracture est une fonction de l'énergie d'implantation d'H, c'est-à-dire de la profondeur à laquelle les fissures se forment (Figure I-13).

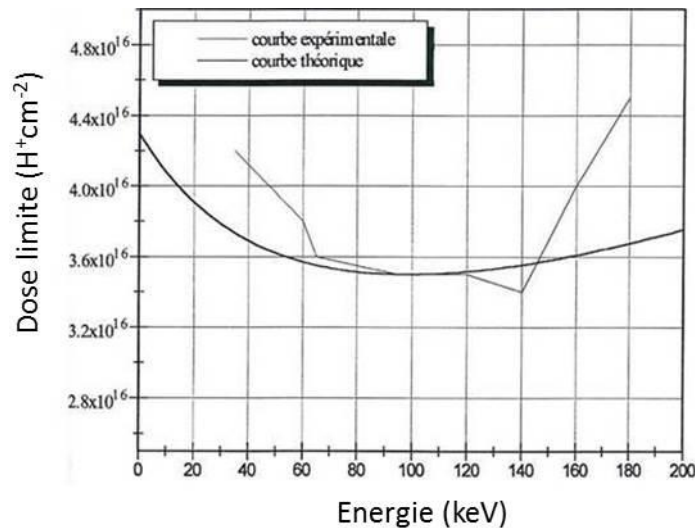


Figure I-13: Dose minimale d'H nécessaire à la fracture en fonction de l'énergie d'implantation d'H obtenues expérimentalement et théoriquement [52].

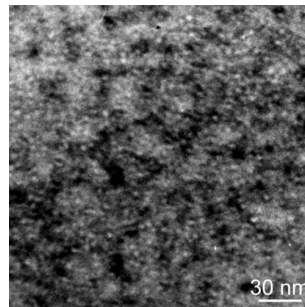
La diminution de l'énergie d'implantation d'H à des valeurs inférieures à 100 keV demande une augmentation de la dose minimale d'H nécessaire à la fracture. Poumeyrol et al [52] a expliqué ce phénomène par l'effet d'exo-diffusion d'H lorsqu'il est distribué près de l'interface Si/SiO<sub>2</sub>. En utilisant sa courbe théorique, nous pouvons estimer que la dose minimale d'H nécessaire à la fracture est égale à  $4.3 \times 10^{16} \text{ H}^+ \text{cm}^{-2}$  pour une énergie d'ions de 3 keV. En tenant en compte que le profil d'H implanté à 3 keV pour telle dose a une largeur bien comparable à l'épaisseur de la couche à transférer [53], l'implantation d'H seul à basse énergie ne permettra pas de réaliser le transfert d'une couche mince (<50 nm) par le procédé Smart Cut<sup>TM</sup>.

Une solution basée sur la co-implantation d'hydrogène et d'hélium est utilisée pour réduire la dose totale d'implantation nécessaire à la fracture. Dans la partie suivante, nous rappelons l'état des connaissances concernant la nucléation et l'évolution thermique des défauts générés par l'implantation d'He seule et par la co-implantation d'H et d'He dans le silicium.

### *1.3.2.2 Implantation d'He*

L'hélium est chimiquement neutre et n'interagit pas chimiquement avec les défauts créés lors de l'implantation. La configuration la plus stable de l'hélium, dans le silicium, est la position interstitielle [54-56]. Dans le même temps, ayant une énergie de migration de 0,96 eV [57], l'He diffuse à température ambiante et forme des précipités avec des lacunes du silicium. L'interaction hélium-lacune est répulsive [58] alors que l'interaction hélium-bilacune est attractive [59] ce qui provoque la formation de complexes  $V_nHe_m$  en forme de nano-bulles [60, 61]. De telles bulles se forment dans les instants qui suivent l'implantation [62-64].

La Figure I-14 montre un exemple de l'image MET de bulles d'He formées après l'implantation d'He à 1.6 MeV pour une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dans le silicium [65]. Les bulles sont visibles en forme de taches blanches sphériques d'un diamètre de 3 nm.



*Figure I-14: Image MET de nano-bulles d'He formées après l'implantation d'He à 1.6 MeV pour une dose de  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  dans le silicium [65].*

Similaire à l'H, l'implantation d'He génère une contrainte dans la zone implantée. Cette fois la contrainte résulte de la superposition des champs de déformation individuels générés par les nano-bulles et les différents complexes  $I_n$  et  $V_n$ . La Figure I-15 montre le profil de déformation hors du plan que nous avons mesuré dans le silicium implanté par l'He à 8 keV pour une dose de  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  en utilisant la simulation du spectre de diffraction des rayons X.

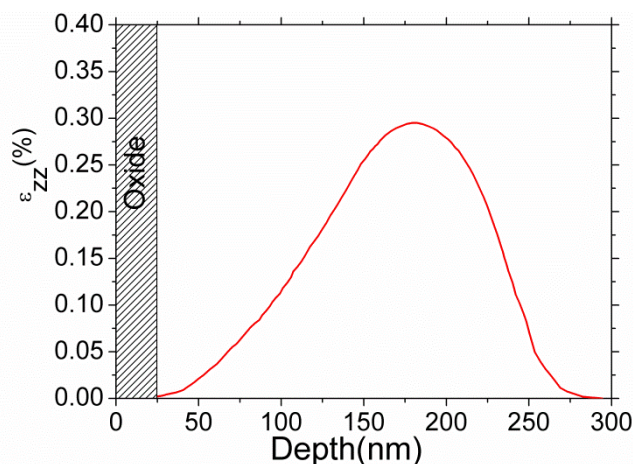


Figure I-15: Profil de déformation « hors plan » après implantation d'He avec 18 keV et une dose  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (profil de notre travail).

La position du pic du profil de déformation correspond bien à la position du pic de la concentration maximale d'He obtenu par SRIM ce qui indique que la déformation est une signature de la présence d'He dans la zone implantée.

Pendant un recuit, les nano-bulles grossissent et leur densité diminue [60]. A la fois, les platelets d'He d'une taille supérieure à 50 nm se forment aussi [66-68]. Les platelets remplis d'He ont été trouvés dans d'autres matériaux que le silicium, tels que le SiC [68-71], Mo [62] et GaAs [72, 73].

La Figure I-16 montre l'image MET d'un platelet ayant un contraste symétrique résultant de la déformation élastique du réseau de silicium autour du platelet.

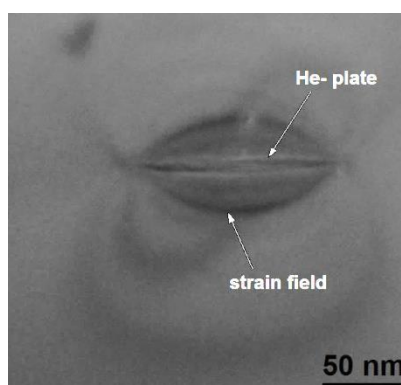


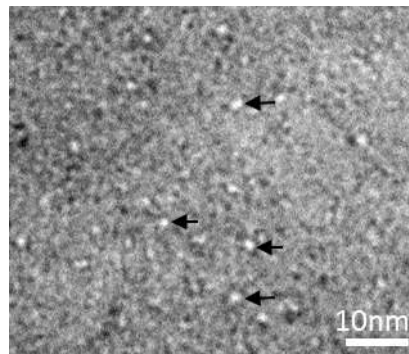
Figure I-16: Image MET d'un platelet d'He formé après l'implantation d'He et recuit dans le silicium (image obtenue dans le cadre de ce travail).

Cette déformation est induite par la haute pression à l'intérieur de platelets d'He [74] qui est bien plus élevée que celle trouvée dans les platelets d'H [75]

### *1.3.2.3 Co-implantation d'He et d'H*

Après une co-implantation d'He et d'H dans le silicium, les mêmes complexes caractéristiques à l'implantation d'He seul et d'H seul se forment [20, 22, 25, 76], notamment des complexes hydrogènes et des nano-bulles d'He.

La Figure I-17 montre un exemple d'image MET des nano-bulles d'He qui se forment dans la zone de superposition des profils d'He et d'H créés par la co-implantation d'He à 52 keV pour une dose de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  puis d'H à 32 keV pour une dose de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  [76].



*Figure I-17: Nano-bulles d'He formées après la co-implantation d'He et d'H dans le silicium [76].*

Les bulles sont visibles en forme de taches blanches sphériques d'un diamètre de 3 nm.

Le spectre Raman obtenu dans l'échantillon co-implanté par l'He et d'H (ligne rouge) aux conditions quasi-similaires [25] montre les signatures de différents complexes hydrogènes qui existent sur le spectre obtenu dans l'échantillon implanté par l'H seul (ligne noir).

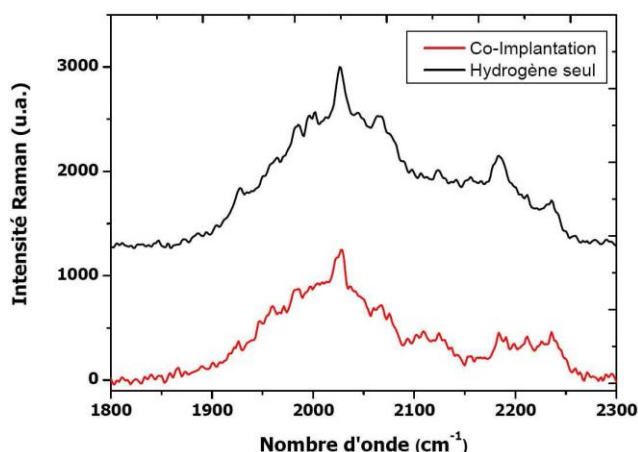


Figure I-18: Comparaison entre spectres Raman obtenus sur un échantillon implanté à l'hydrogène et sur un échantillon co-implanté He+H, non recuits [25].

Lors d'un recuit pendant 3 min à 350°C, les platelets et les nano-fissures se forment (Figure I-19).

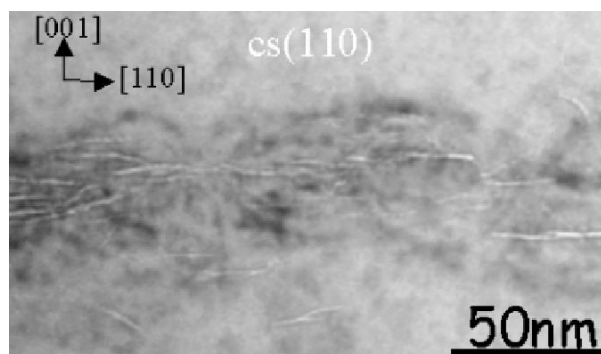


Figure I-19: Image TEM (hors Bragg, défocalisée) en section transverse de platelets dans du silicium co-implanté et recuit pendant 3 min à 350°C [59].

Contrairement à ce qui a été observé après l'implantation d'H seul pour une dose de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  suivi d'un recuit [43], tous ces nano-fissures sont parallèles à la surface (001) et ils sont bien plus grands que les platelets d'H qui se forment après un même recuit.

Pendant un recuit, ces nano-fissures se coalescent sous forme de micro-fissures [25]. Pour un temps de recuit suffisamment long, la fracture a été obtenue pour une dose totale bien plus faible que celle requise lorsque l'hydrogène est implanté seul [20, 25].

## I.4 CLOQUES (SANS RAIDISSEUR)

Lorsqu'un raidisseur ou une autre plaque n'est pas collée à la plaque implantée après l'implantation et avant le recuit, les cloques se forment. Une fissure est un objet créé par la coalescence d'un groupe de platelets. La forme d'une telle cavité remplie de gaz (cavité de fissure) peut être assimilée à celle d'un sphéroïde aplati avec un semi-petit axe de longueur sous-nanométrique. Le gaz, qui est sous haute pression, agit sur les surfaces internes de la cavité et induit une contrainte dans la matrice. En l'absence de raidisseur, cette contrainte est partiellement relâchée, tout près de la surface de la plaque, par relaxation élastique du cristal. Ce phénomène se traduit par la formation d'une cloque qui provient d'une cavité remplie de gaz incorporée dans la plaque (que l'on appellera cavité de cloque ; elle est le résultat de la déformation sous l'effet de la pression de la cavité de fissure). La hauteur de la cloque est définie par la distance entre son sommet et la surface plane non déformée de la plaque (Fig. I-20).

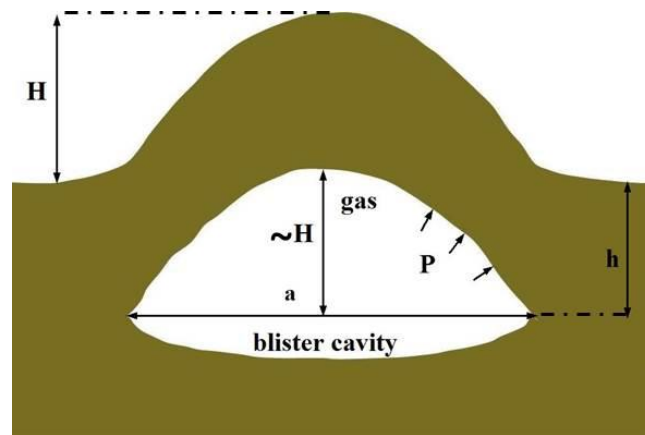
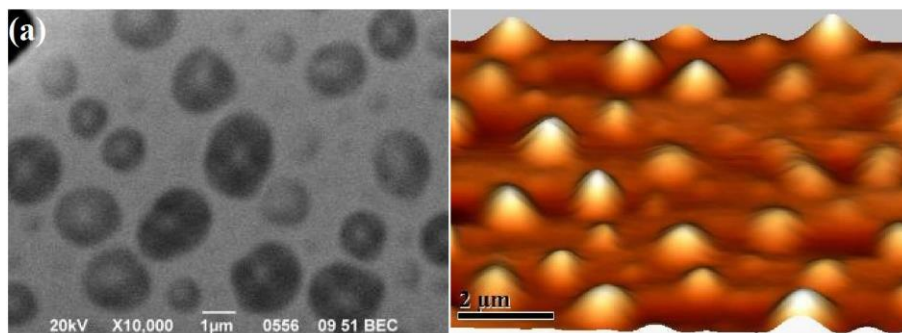


Figure I- 20: Schéma d'une cloque, de hauteur  $H$  et de diamètre  $a$ , située à une profondeur  $h$  de la surface de la plaque et subit la pression  $P$ .

Les cloques ont été observé dans des métaux [77] et des semi-conducteurs, tel que le Ge [78-81], SiC [79, 81], GaAs [79, 82, 83, 84] et InP [21, 85], qui ont été formées après l'implantation des gaz inertes. La formation de cloques dans le silicium a été détectée après l'implantation d'H [86], d'He [87] et, également, après une co-implantation d'He et d'H suivi d'un recuit [88].

La Figure I-21 montre un exemple des images de cloques obtenue par la microscopie électronique à balayage (SEM) en mode d'électrons rétrodiffusés (Fig. I-21 (a)) et par la microscopie à force atomique (AFM) (Fig. I-21 (b)).





*Figure I-21: (a) Image SEM (électrons rétrodiffusés) de cavités de cloques enfouies et (b) image AFM de cloques qui déforment la surface de la plaque. Les cloques ont été formées après une co-implantation He-H suivi d'un recuit (images de notre travail).*

Les cavités de cloques enfouies sont facilement imagées par SEM en mode d'électrons rétrodiffusés car leur contraste résulte de la présence du gaz qu'elles contiennent. L'image AFM montre plus tôt des protubérances de la morphologie de la surface dues à la présence de cloques qui la déforment.

Des études sur la co-implantation d'H et d'He ont montré que l'évolution thermique de cloques en absence de raidisseur et des microfissures formées en présence d'un raidisseur sont bien reliées [20]. Il est établi que la co-implantation d'H et d'He permet d'obtenir la fracture du silicium pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté seul [22].

L'hypothèse généralement admise est que l'hélium sur-pressurise les platelets d'hydrogène résultant de la précipitation de l'hydrogène, ce qui favoriserait leur coalescence mécanique et la formation rapide de microfissures.

Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de cette « amélioration » restent à ce jour largement incompris. De plus, de nombreux résultats et conclusions semblent contradictoires et les interprétations sont donc sujettes à controverses.

Certains chercheurs montrent par exemple que la fracture du silicium n'est possible que lorsque l'hydrogène est implanté en premier [22] alors que d'autres semblent montrer le contraire [88, 89]. De fait, ces travaux diffèrent souvent de par les énergies d'implantation utilisées. Selon les cas, la distribution en profondeur de l'hélium coïncide plus ou moins avec celle de l'hydrogène [90, 91], alors qu'elle est quelquefois notablement placée plus en profondeur [92]. Ainsi, on peut conclure que cette apparente influence de l'ordre d'implantation pourrait bien n'être reliée qu'au positionnement relatif des implants d'hydrogène et d'hélium.



Des travaux montrent que les conditions nécessaires pour former des cavités des cloques près d'une interface ou près de la surface libre d'une plaque sont très différentes des celles utilisées pour l'implantation à haute énergie [93, 94]. Par exemple, alors qu'une implantation à haute énergie avec une dose suffisante permet la formation des cloques, une implantation à basse énergie avec la même dose ne le permet pas. Ce comportement a été attribué à la désorption prématurée de  $H_2$  pendant le recuit [93]. La co-implantation d'hydrogène et d'hélium est couramment utilisée avec des proportions équivalentes d'H et d'He [22] pour réduire la dose totale d'implantation lors du transfert de couches épaisses mais elle nécessite des doses plus importantes d'H que d'He aux basses énergies d'implantation [93, 94]. A nouveau, l'exo-diffusion d'atomes d'H (de molécules d' $H_2$ ) ou d'He depuis la région implantée a été évoquée pour expliquer ce comportement.

## I.5 BILAN ET OBJECTIFS

L'implantation d'hydrogène à forte dose est utilisée dans le procédé Smart Cut™ afin de transférer des couches de silicium assez épaisses (>200 nm) sur un autre substrat. En utilisant l'implantation à très basse énergie, la co-implantation d'H et d'He pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté seul ouvre la voie à un transfert de couches beaucoup plus minces (< 50 nm). Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de l'interaction, près de la surface libre de la plaque, entre l'H et l'He, et les interstitiels et les lacunes qu'ils génèrent, restent à ce jour largement incompris. Or, celui-ci joue un rôle prépondérant sur l'évolution du système jusqu'à la fracture près de la surface libre de la plaque. C'est pourquoi nous nous focaliserons dans ce travail sur les caractéristiques du système co-implanté par l'He et l'H à basses énergies puis recuit.

Dans le cadre de cette thèse, nous essaierons en particulier de répondre à différentes questions, certaines fondamentales, d'autres d'un intérêt technologique :

La destruction de complexes précurseurs lors d'une co-implantation est-elle responsable de l'absence des cloques?

Quel(s) gaz pressurise(nt) les cavités des cloques et en quel quantité?

Y-a-t-il l'exo-diffusion d'He et/ou d' $H_2$  qui sont distribués près de la surface de la plaque?

Quel(s) rôle(s) joue(nt) la position d'He par rapport à l'H sur la croissance des cavités des cloques?

Pour répondre à ses nombreuses interrogations, nous commencerons par présenter au chapitre II les différentes techniques de caractérisation et la méthode de modélisation qui ont été utilisées pour mener à bien ce travail de thèse.

**REFERENCES**

- [1] G. K. Celler and S. Cristoloveanu, J. Appl. Phys., 93 (9), 4955, (2003).
- [2] M. Watanabe et A. Tooi, J. Appl. Phys., vol. 5, (1966).
- [3] P. Wessels, M. Swanenberg, H. van Zwol, B. Krabbenborg, H. Boezen, M. Berkhout, et A. Grakist, Solid-State Electronics, vol. 51, no. 2, p. 195–211, févr. 2007.
- [4] J. A. van der Pol, A. W. Ludikhuizen, H. G. . Huizing, B. van Velzen, R. J. Hueting, J. F. Mom, G. van Lijnschoten, G. J. Hessels, E. F. Hooghoudt, R. van Huizen, M. J. Swanenberg, J. H. H. Egbers, F. van den Elshout, J. J. Koning, H. Schligtenhorst, et J. Soeteman, in The 12<sup>th</sup> International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs, 2000. Proceedings, p. 327–330 (2000).
- [5] Honeywell, « Extreme Design: Developing integrated circuits for -55 degC to +250 degC », [www.honeywell.com/hightemp](http://www.honeywell.com/hightemp).
- [6] B. Aspar, C. Lagahe, H. Moriceau, A. Soubie, E. Jalaguier, B. Biasse, A. Papon, A. Chabli, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, T. Barge, F. Letertre and B. Ghyselen, IEEE(2000).
- [7] J.-P. Colinge, Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI, 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer, Boston (1997).
- [8] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A.M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, C. Maleville, And B. Ghyselen, J. of Electron. Mat., Vol. 30, No. 7, (2001).
- [9] M. KOSTRZEWA, « Conception, fabrication et exploitation d'un transistor nanométrique sur un SOI avec un diélectrique alternatif contraint à forte conductivité thermique ». CEA LETI-2006.
- [10] Julien Brochet Etude de transistors en couches minces à base de silicium polymorphe pour leur application aux écrans plats à matrice active LCD et OLED thèse de l'Université de Grenoble, (2011).
- [11] G. K. Celler and S. Cristoloveanu, J. Appl. Phys. 93, 4955 (2003).
- [12] A. Gupta and P. Vasudev, Solid State Technology 26, 104 (1983).
- [13] M. Chen, X. Wang, J. Chen, X. LIU, Y. Dong, Y. YU, and X. Wang, Appl. Phys. Lett. 80, 880 (2002).
- [14] K. Izumni, MRS Bulletin, December Vol. 23, No, 12, p 20 (1998).
- [15] M. Bruel, Electron. Lett 31, 1201 (1995).
- [16] L. Di Cioccio, Y. Le Tiec, F. Letertre, C. Jaussaud and M. Bruel, Electron Lett. 32 (1996) 1144.

- [17] B. Aspar, C. Lagahe, H. Moriceau, E. Jalaguier, A. Mas, O. Rayssac, M. Bruel, ECS Honolulu (1999).
- [18] E. Jalaguier, B. Aspar, S. Pocas, J.F. Michaud, M. Zussy, M. Bruel, Elec. Lett. 34 (1998) 408.
- [19] E. Jalaguier, N. Dessaud, S. Pocas, B. Aspar, J.F. Michaud, M. Zussy, M. Bruel, 7ème Journées
- [20] C. Lagahe, "Etude de la fracture impliquée dans le procédé Smart Cut<sup>TM</sup>, application au SOI", thèse INPG (2000).
- [21] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, et others, « The generic nature of the Smart-Cut<sup>TM</sup> process for thin film transfer », Journal of electronic materials, vol. 30, no. 7, p. 834–840, 2001.
- [22] A. Agarwal, T. E. Haynes, V. C. Venezia, O. W. Holland and D. J. Eaglesham, Appl. Phys. Lett., 72 (9), 1086, (1998).
- [23] M. K. Weldon, M. Collot, Y. J. Chabal, V. C. Venezia, A. Agarwal, T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, S. B. Christman, and E. E. Chaban, Appl. Phys. Lett., 73 (25), 3721, (1998).
- [24] X. Duo, W. Liu, M. Zhang, L. Wang, C. Lin, M. Okuyama, M. Noda, W.-Y. Cheung, S. P. Wong, P. K. Chu, P. Hu, S. X. Wang, L. M. Wang, J. Appl. Phys., 90 (8), 3780, (2001).
- [25] N. Daix, "Mécanismes de base dans la co-implantation hélium / hydrogène du silicium", thèse INPG (2009).
- [26] Q.Y. Tong, U. Gösele, T.H. Lee, Appl. Phys. Lett. 70, 1390 (1997).
- [27] Q.Y. Tong, Y.L. Chao, U. Gösele, Elec. Lett. 35 341 (1999).
- [28] U. Gösele, Q.Y. Tong, Y.L. Chao, T.H. Lee, J. Vac. Sci. Techno., 17 (1999).
- [29] F.J. Kub, K.D. Hobart, J.M. Pond, S.W. Kirchoefer, Elec. Lett. 35 477 (1999).
- [30] E. V. Lavrov, J. Weber, L. Huang, and B. Bech Nielsen, Phys. Rev. B 64, 035204 (2001).
- [31] M. Budde, G. Lu<sup>pp</sup>ke, E. Chen et al., Phys. Rev. Lett. 87, 145501 (2001).
- [32] S. Personnic, "Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut<sup>TM</sup> ", thèse de l'école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne (2007).
- [33] C. Villeneuve, "Etude par spectrométrie Raman des défauts créés par l'implantation d'hydrogène et d'hélium dans le Silicium et le Silicium - Germanium", thèse de l'Université Paul Sabatier (2007).

- [34] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman, and E. E. Chaban, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (4), 1065, (1997).
- [35] B. Terreault, *phys. stat. sol. (a)* 204, No. 7 (2007)
- [36] B. Bech Nielsen, L. Hoffmann, M. Budde, R. Jones, J. Goss and S. Öberg, *Mater. Sci. Forum*, 196-201, 993, (1995).
- [37] D. V. Kilanov, L. N. Safronov and V. P. Popov, *Sol. State Phenom.*, 82-84, 155, (2002).
- [38] M. Shinohara, T. Kuwano, Y. Akama, Y. Kimura, M. Niwano, H. Ishida and R. Hatakeyama, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21(1), (2003).
- [39] M. Suezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 806, (1998).
- [40] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, 5th Ed., Wiley, New York, (1988).
- [41] S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier, H. Klocker, *J. Appl. Phys.* 103, 023508 (2008).
- [42] N. Cherkashin, F.-X. Darras , P. Pochet , S. Reboh , N. Ratel-Ramond , A. Claverie, *Acta Materialia* 99, 187-195 (2015).
- [43] F-X. Darras, "Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène", thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse (2015).
- [44] S.A. Stepanov, [http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid\\_sl.html](http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid_sl.html) (2007).
- [45] J. Grisolia, "Evolution thermique des défauts introduits par implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium dans le silicium et le carbure de silicium", thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse (2000).
- [46] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, *Appl. Phys. Lett.* 76, 852 (2000).
- [47] S. Muto, S. Takeda, M. Hirata, *Phil. Mag. A*, 72(4), 1057–1074 (1995).
- [48] A.J. Pitera and E.A. Fitzgerald, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 104511:1-11, May 2005.
- [49] H. Shimizu, E.M. Brody, H. K. Mao, P. M. Bell , *Phys. Rev. Lett.* 47, 128 (1981).
- [50] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman, and E. E. Chaban, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15, 1065 (1997).
- [51] J.-D. Penot, D. Massy, F. Rieutord, F. Mazen, S. Reboh, F. Madeira, L. Capello, D. Landru, and O. Kononchuk, *J. Appl. Phys.* 114, 123513 (2013).
- [52] Thierry Poumeyrol, French, PhD thesis (1996).
- [53] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM computer code <http://www.srim.org>.

- [54] A. van Wieringen, N. Warmoltz, *Physica* 22 (1956) 849.
- [55] C.C. Griffioen, J.H. Evans, A. van Veen, *Nucl. Instr. Meth. B* 27 (1987) 417.
- [56] P. Jung, *Nucl. Instr. Meth. B* 91 (1994) 362.
- [57] . Corni, G. Calzolari, S. Frabboni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, G. F. Cerofolini, D. Leone, M. Servitori, R. S. Brusa, G. P. Karwasz, N. Tiengo and A. Zecca ; *J. Appl. Phys.* 85 (1999)
- [58] M. Alatalo, M.J. Puska, R.M. Nieminen, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12806.
- [42] S.K. Estreichcher, J. Weber, A. Derecske-Kovacs, D.S. Marynick, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 5037.
- [60] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, *NIMB* 262, 24 (2007).
- [61] N. Cherkashin, A. Claverie, Characterization of process-induced defects, in: A. Claverie (ed.), *TEM in Micro-nanoelectronics*, Chapter, WILEY, ISBN: 9781848213678,165-193 (2012).
- [62] V. Raineri, A. Battaglia, E. Rimini, *Nucl. Instr. Meth. B* 96 (1995) 249.
- [63] D.M. Follstaedt, S.M. Myers, H.J. Stein, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol* 279 (1993) 105.
- [64] C.C. Griffioen, J.H. Evans, A. van Veen, *Nucl. Instr. Meth. B* 27 (1987) 417.
- [65] S. Godey, Thèse, Université d'Orléans, 1999.
- [66] P. Fichtner, J. Kaschny, A. Kling, H. Trinkaus, R. Yankov, A. Mücklich, W. Skorupa, F. Zawislak, L. Amaral, M. Da Silva, and J. Soares, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. B* 136, 460 (1998).
- [67] S. Reboh, "Defect engineering in H and He implanted Si", thèse de l'Université de Poitiers et Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2008).
- [68] J. Chen, P. Jung, and H. Trinkau, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2709 (1999).
- [69] J. Chen, P. Jung, and H. Trinkaus, *Phys. Rev. B* 61, 12923 (2000).
- [70] C. Zhang, S. Donnelly, V. Vishnyakov, J. Evans, T. Shibayama, and Y. Sun, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. B* 218, 53 (2004).
- [71] S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, and J. F. Barbot, *Appl. Phys. Lett.* 93, 122101 (2008).
- [72] I. Radu, I. Szafraniak, R. Scholz, M. Alexe, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.* 94,7820 (2003).
- [73] H. Woo, H. Choi, G. Kim, J. Kim, and K. Kim, *Surf. Coat. Tech.* 203, 2370 (2009).

- [74] M. Valley "Étude des défauts bidimensionnels à base d'hélium dans le silicium - Application au transfert de films minces", thèse de l'Université de Poitier (2014).
- [75] S. Reboh, A. A. de Mattos, J. F. Barbot, A. Declémy, M. F. Beaufort, R.M.Papaléo, C. P. Bergmann, and P. F.P. Fichtner. J. Appl. Phys. 105, 093528 (2009).
- [76] N. Cherkashin and A. Claverie, Rapport Interne SOITEC/CEMES sur la co-implantation hélium / hydrogène, (2006).
- [77] S.K. Das, Radiation Effects **53** p. 257 (1980).
- [78] N. Desrosiers, A. Giguère, B. Terreault, M. Chicoine and F. Schiettekatte, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 266 1971–1978 (2008).
- [79] A. Giguère, B. Terreault, Surf. Coat. Technol. 201, 8205–8209 (2007).
- [80] U. Gösele and Q.-Y. Tong, Annu. Rev. Mater. Sci. 28, 215 (1998).
- [81] L. Di Cioccio, F. Letertre, Y. Le Tiec, A.M.Papon, C. Jaussaud and M. Bruel , Materials science and engineering B. **46** (12) p. 356 (1997).
- [82] E. Jalaquier, B. Aspar, S. Pocas, J.F. Michaud, M. Zussy, A.M. Papon and M.Bruehl,Electron. Lett. **34** (4) p.408 (1998).
- [83] I. Radu, I. Szafraniak, R. Scholz, M. Alexe, and U. Gösele, J. Appl. Phys. 94 (12), 7820–7825 (2003).
- [84] F. J. Kub, K. D. Hobart, J. M. Pond, and S. W. Kirchoefer, Electron. Lett. 35, 477 (1999).
- [85] L. J. Huang, Q. Y. Tong, and U. Gösele, Electrochem. Solid State Lett. 2, 238 (1999).
- [86] E. Ligeon and A. Guivarch, Radiat. Eff. 27, 129 (1976).
- [87] C. Qian and B. Terreault J. Appl. Phys., 90, 10, (2001).
- [88] O. Moutanabbir, b. terreault, m. chicoine, f. schiettekatte, Appl. Phys. A 80, 1455–1462 (2005).
- [89] O. Moutanabbir, B. Terreault, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. J. Simpson, Phys. Rev. B 75, 075201 (2007).
- [90] Phuong Nguyen, I. Cayrefourcq, K. K. Bourdelle, A. Boussagol, E. Guiot, N. Ben Mohamed, N. Sousbie, and T. Akatsu, J. Appl. Phys. 97, 083527 (2005).
- [91]S. Reboh, A. A. de Mattos, J. F. Barbot, A. Declémy,M. F. Beaufort, R. M. Papaléo, C. P. Bergmann,1 and P. F. P. Fichtner, J. Appl. Phys. 105, 093528 (2009).
- [92] O. Moutanabbir, B. Terreault, Appl. Phys. Lett. 86, 051906 (2005).
- [93] C. Qian, B. Terreault, J. Appl. Phys. 90, 5152 (2001).
- [94] O. Moutanabbir,B. Terreault, and G. G. Ross Appl. Phys. Lett. 82, 26 (2003).

## **Chapitre II : Techniques d'analyse et méthodologies**



## II.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées afin d'élaborer puis de caractériser des structures implantées par des ions légers d'H et d'He dans le silicium et recuits ainsi que les méthodologies de leur analyse quantitative que nous avons mises en œuvre. Cet ensemble nous a permis d'étudier l'évolution des systèmes d'un état implanté à l'état recuit. Nous caractérisons quantitativement des distributions en profondeur d'H et d'He aussi que des profils de déformation qu'ils génèrent, des complexes hydrogénés et ceux qui contiennent l'He, des platelets, des nano-fissures, des microfissures et des cloques. Nous décrivons des méthodologies d'analyse quantitative des données expérimentales aussi qu'une méthode de simulation par éléments finis que nous avons appliquée afin de déterminer la pression à l'intérieur des cavités de cloques.

## II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.2.1 Implantation ionique

Les implantations d'hydrogène et d'hélium à quelques keV ont été réalisées à l'aide d'un implantateur d'ions VARIAN 200-A2F du CEMES. L'originalité de cet équipement est la présence d'un module ralentisseur qui fournit un faisceau d'ions de bonne qualité permettant d'atteindre de basses énergies d'implantation jusqu'à 0.6 keV.

Le principe de fonctionnement de cet équipement est identique à celui d'un implantateur d'ions classique. Une source d'ions permet d'ioniser par chocs électroniques les éléments à implanter. Cet ensemble est porté à 25keV par rapport à une électrode d'extraction percée d'une fente, permettant ainsi d'extraire le faisceau d'ions. Ce faisceau d'ions passe ensuite dans un prisme magnétique qui joue le rôle de spectromètre de masse où l'ion à implanter est sélectionné. L'énergie nominale des ions est obtenue par un accélérateur à 9 étages pour atteindre entre 5 et 200 keV. Un triplé de lentilles quadripolaires permet de focaliser et de corriger l'astigmatisme du faisceau d'ions. Le spot est alors balayé sur tout l'échantillon (qui lui reste fixe), ce qui permet d'implanter toute la surface de la plaquette avec une dose uniforme. Pour atteindre des énergies d'implantations inférieures à 5 keV, nous avons utilisé le ralentisseur conçu et élaboré au laboratoire. Pour cela, une contre-tension électrostatique est appliquée sur l'échantillon et la lentille de freinage, réduisant ainsi l'énergie des ions avant leur impact sur la plaquette. Le courant du faisceau d'ions mesuré est ensuite intégré pour déterminer la dose d'ions implantés en temps réel.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différentes énergies pour implanter l'hydrogène, l'hélium et co-implanter He/H puis H/He. Ces implantations ont été faites au CEMES en collaboration avec Béatrice Pecassou.

### II.2.2 SIMS

La technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une méthode d'analyse des solides physico-chimique basée sur l'interaction ion-matière qui permet d'obtenir des profils de concentrations d'ions implantés en fonction de la profondeur avec une résolution qui peut atteindre quelques Angström (Å). Cette technique est destructive car elle consiste, pour réaliser le profil, à l'abrasion ionique de la matrice. Dans son principe, cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions primaires (typiquement  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^-$  ou  $\text{Cs}^+$ ) d'une énergie de quelques keV [1, 2]. Au cours de cette pulvérisation, les impuretés et les atomes constituant la matrice sont arrachés de la surface et forment de nouvelles espèces ioniques (ions secondaires) qui sont filtrées en énergie puis séparées en fonction de leur masse à l'aide d'un spectromètre de masse, puis comptés en fonction du temps. La machine SIMS est constituée de quatre éléments principaux :

- ✓ une source d'ions qui produit le faisceau de particules primaires,
- ✓ la chambre d'analyse qui contient le porte-échantillon et l'optique de collection sous ultra-vide,
- ✓ le spectromètre d'énergie suivi du spectromètre de masse qui réalise la séparation en masse,
- ✓ les détecteurs qui comptent les ions secondaires.

Le traitement des données recueillies pendant les analyses permet l'obtention de différents types d'informations, comme par exemple les profils d'ions implantés en fonction de la profondeur, les spectres de masses et l'imagerie ionique filtrée par espèce.

Dans le cas de profils d'ions implantés en profondeur, les données brutes consistent en la variation, au cours du temps, d'un nombre d'ions secondaires de la masse sélectionnée. Si la vitesse d'érosion (et donc le taux de pulvérisation) et le rendement d'ionisation sont connus, on peut déterminer la variation de concentration d'une espèce donnée en fonction de la profondeur de la cible. Afin de transformer nos mesures de comptage d'ions secondaires en profils de concentration d'une espèce donnée en fonction de la profondeur, nous utilisons pour chaque série de mesure des étalons dont la teneur en éléments d'intérêts est connue.

Les analyses SIMS ont été réalisées avec un SIMS CAMECA IMS 4FE6 à l'INSA de Toulouse par T. Hungria. Nous avons étudié les profils d'ions implantées ( $\text{H}^+$ ,  $\text{He}^+$ ) après

l'implantation et après recuit. L'intérêt du SIMS c'est d'être une technique très performante pour l'analyse de faibles concentrations d'impuretés dans une cible homogène. Cependant, il faut noter que lorsque le faisceau bombarde des platelets ou des fissures contenant un gaz sous haute pression, une quantité de ce gaz pourrait s'échapper brusquement. Ainsi l'ionisation des molécules et/ou atomes constituant ce gaz reste incomplet. Par conséquent les mesures sous-estimeront la quantité réelle des gaz.

### II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence constitué de photons dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 0.01 nm et 10 nm [3], l'énergie de ces photons va par conséquent de quelques eV, à plusieurs dizaines de MeV. Du fait de leur forte énergie, les rayons X peuvent pénétrer profondément à l'intérieur des matériaux. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications dont l'imagerie médicale (radiographie conventionnelle) et la cristallographie (diffraction). Pour les applications en diffraction, les faibles longueurs d'onde  $\lambda < 5 \text{ \AA}$  sont utilisées car elles sont comparables aux distances interatomiques dans les matériaux cristallins. La diffraction des RX est donc une méthode pertinente pour déterminer la structure d'un matériau [4]. Elle permet l'identification de phases cristallines, la détermination de la structure de cristaux, la mesure de déformation dans des couches minces (la diffractométrie à haute résolution).

Le diffractomètre à haute résolution a été conçu pour étudier les matériaux semi-conducteurs de bonne qualité structurale. Il est l'un des outils non destructif qui permet d'accéder aux différentes propriétés structurales de la couche.

Son principe est basé sur la diffusion élastique des rayons X par les atomes (Figure II-1). Quand un photon X rencontre un atome, il est diffusé avec la même longueur d'onde dans toutes les directions de l'espace.

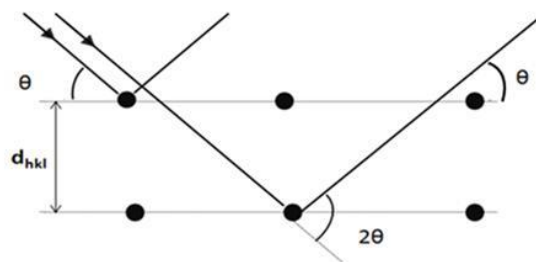


Figure II-1 : Diffusion élastique et interférences constructives : loi de Bragg

Dans un matériau cristallin, les photons X, diffusés par les atomes, interfèrent (la longueur d'onde des RX étant du même ordre de grandeur que la distance interatomique) et des interférences constructives peuvent être observées quand la relation de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n \lambda \quad (\text{II-1})$$

où  $d$  = distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta_B$ , angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  = ordre de diffraction (nombre entier),  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier à la mesure de déformations dues à l'implantation d'hydrogène (H) et/ou d'hélium (He) dans le silicium (Si). Dans le silicium orienté (001) et implanté, la déformation hors plan est obtenue par la mesure dans la direction perpendiculaire à la surface au voisinage du pic de réflexion (004). La raie de réflexion (004) du silicium (001) est très intense. L'implantation induit des déformations qui sont détectées par l'apparition de franges à gauche du pic principal. Dans notre cas, la diffraction de rayon X a été réalisée à l'INSA de Toulouse avec une anode de cobalt de longueur d'onde  $\lambda_{CoK\alpha_1} = 1.79 \text{ \AA}$  en collaboration avec Nicolas Ratel (Ingénieur de Recherche au CEMES). La détermination du profil de déformation hors plan est obtenue par la combinaison de diagramme de diffraction de RX au voisinage du pic (004) de silicium et la simulation par le logiciel de rayon X [5].

#### II.2.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman [6, 7] est une méthode optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. Elle se base sur l'interaction inélastique d'un photon avec la matière. Au cours de cette interaction il y a échange d'énergie entre le photon incident et la matière via la création ou l'annihilation d'un phonon.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction très faible est diffusée de sorte que :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence  $\nu_0$  que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh,
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence.

Cette dernière est donc la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour  $10^8$  photons incidents (en ordre de grandeur). Ce décalage en fréquence, à

la base de la spectroscopie Raman, est directement lié aux fréquences de vibrations des atomes du cristal (ou des liaisons moléculaires).

La spectroscopie Raman offre des informations détaillées sur la composition et la structure locale des matériaux, et permet donc d'observer les changements de structure du matériau. La Figure II-3 présente le schéma d'un appareillage typique utilisé en spectroscopie Raman.

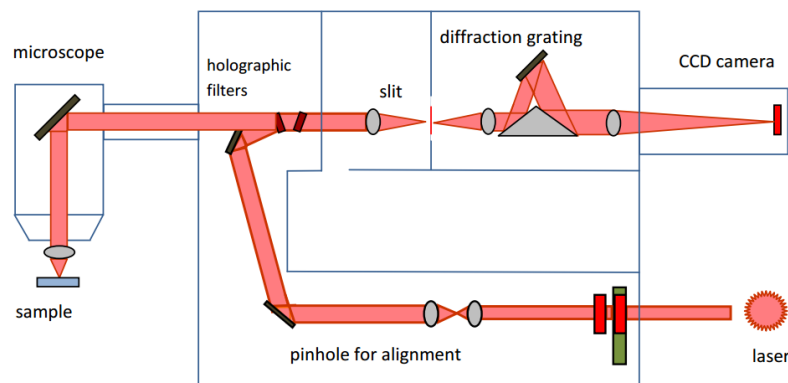


Figure II-2 : Schéma d'un appareil de spectroscopie Raman.

Le spot de la lumière laser incident est focalisé par un microscope sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis les photons diffusés sont dirigés vers le spectromètre de mesure. Un filtre analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée. Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé pour séparer le signal Raman du signal Rayleigh qui est beaucoup plus intense. Les photons sont triés selon leur longueur d'onde puis focalisés sur le détecteur.

Les spectres des modes de vibration des complexes hydrogénés ont été obtenus au CEMES.

### II.2.5 Microscope électronique à balayage (SEM)

Pour cela nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL 6490. C'est un microscope conventionnel avec une source d'électron à filament de tungstène dont la tension d'accélération va de 5 à 30 kV. Il est équipé de plusieurs types de détecteurs:

- un détecteur d'électrons secondaires,
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX).

### II.2.5.1 Electrons secondaires

Les électrons secondaires sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires du faisceau incident avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence). Ils possèdent, en moyenne, une énergie de l'ordre de quelques eV. Leur profondeur d'échappement est faible (quelques nanomètres). L'information provenant des électrons secondaires sera principalement une information liée à la topographie de l'échantillon.

### II.2.5.2 Electrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés proviennent du faisceau primaire. Ils entrent en collision avec les noyaux des atomes de l'échantillon en réagissant de façon quasi élastique avec eux. Ces électrons sont diffusés dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. La résolution des électrons rétrodiffusés est moins bonne que celles des électrons secondaires car ils sont produits plus en profondeur dans l'échantillon. Les atomes les plus lourds diffusent plus d'électrons que les atomes légers. Le taux d'électrons rétrodiffusés est donc une fonction croissante du numéro atomique  $Z$ . L'image obtenue est donc caractéristique de la composition chimique de l'échantillon.

Comme nous pouvons voir sur la Figure II-3, dans le cas du silicium avec des électrons à 20 keV, une simulation de type Monte-Carlo nous donne une profondeur de pénétration autour de 200 nm.

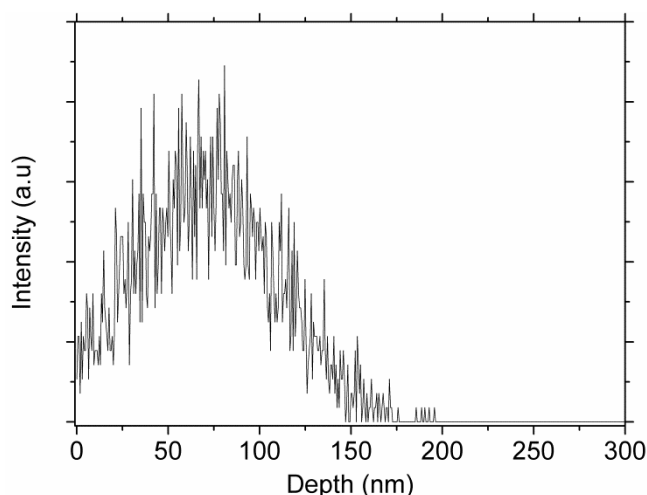
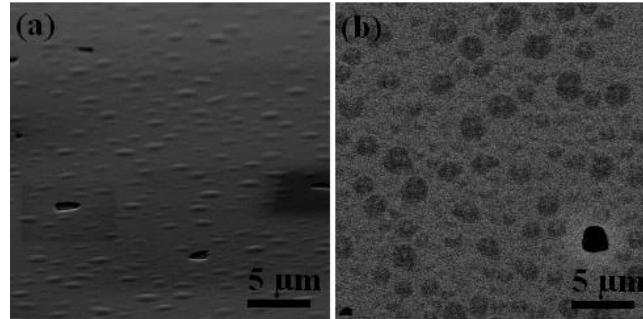


Figure II-3 : Profil d'électrons rétrodiffusé en fonction de la profondeur dans le silicium pour une tension de 20 KeV [8].

La Figure II-4 (a) montre les images des cloques sur la surface obtenues en mode électrons secondaires avec une inclinaison de l'échantillon de  $50^\circ$ . La Figure II-4(b) illustre des cavités des cloques qui sont imagées en mode électrons rétrodiffusés.



*Figure II-4 : Images en vue plane de silicium co-implanté He+H : (a) é-secondaires (cloques) et (b) é- rétrodiffusés (fissures).*

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la visualisation des cavités qui sont localisées sous la surface, la profondeur étant contrôlée par l'énergie d'implantation d'hydrogène. C'est la présence d'espèces ( $H_2$ , Si-H, H-V, He) dans les cavités qui abaissent localement la densité du silicium et donnent ainsi un contraste en image d'électrons rétrodiffusés. Ces zones apparaissent plus sombres sur l'image car les cavités contiennent un gaz de numéro atomique plus petit que le substrat (soit moins d'électrons rétrodiffusés)

### II.2.6 Microscopie optique

La microscopie optique repose sur l'interaction d'une onde lumineuse avec la surface de l'échantillon (ou le volume proche de la surface). Nous l'avons utilisée pour observer l'état de la zone implantée des échantillons implantés et recuits. L'avantage de la microscopie optique, c'est qu'elle ne nécessite pas ou très peu de préparation des échantillons et qu'elle est simple d'utilisation. Cependant, la résolution est limitée par la longueur d'onde utilisée (typiquement quelques centaines de nanomètres) et la profondeur analysée est limitée à quelques centaines de nanomètres dans le silicium. La microscopie optique en champ clair permet l'observation des cavités et des cloques. Ces cavités créent des contrastes important d'indice de réfraction dans le matériau. Dans le domaine de longueur d'onde « visible », l'indice de réfraction du silicium est compris entre 3,7 et 5,6 [9] alors que celui des gaz moléculaires He et  $H_2$  sont très proche de l'air, les indices de réfraction variant de 1.1 à 1.4 selon la densité de gaz autrement dit selon la pression [10, 11]. Le passage du silicium à une cavité induit des réflexions partielles du rayonnement incident sur les deux interfaces silicium /gaz et gaz /silicium. Ces

ondes lumineuses, qui sont déphasées, peuvent interférer par défocalisation de l'objectif et ainsi former des franges de Fresnel délimitant les interfaces entre cavités et matrice.

### II.2.7 Microscope à force atomique (AFM)

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un bras de levier muni d'une pointe pour en obtenir une image en trois dimensions (Figure II-5).

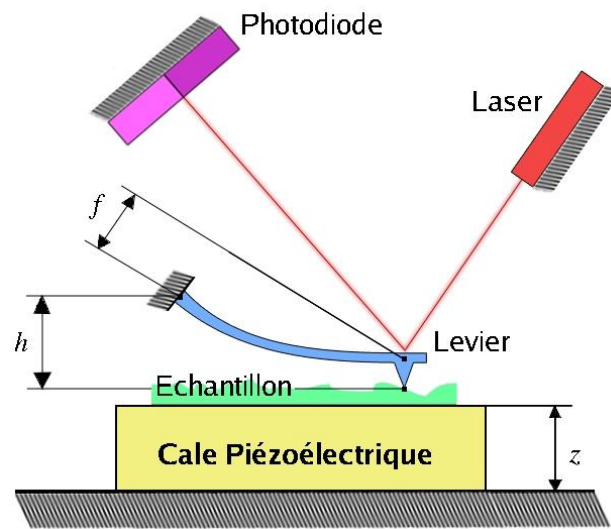


Figure II-5 : Schéma d'un appareil de microscope à force atomique.

La troisième dimension est le déplacement vertical ( $z$ ) de la cale piézoélectrique si la hauteur ( $h$ ) entre le support fixe du levier et le point de contact  $M$  est constante. Or  $h$  dépend de la déflexion ( $f$ ) mesurée par le système (photodiodes + laser). La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à  $h$  constant en asservissant  $z$ .

La lecture de la déflexion  $f$  du levier se fait à partir de la mesure de la déviation du faisceau laser, émis par une diode laser, et réfléchi par un miroir solidaire de la face supérieure du levier. Toute déformation du levier se traduit par un déplacement du faisceau réfléchi. Ce déplacement est enregistré via un photodétecteur de position à cadrans (Position Sensitive Detector PSD).

La pointe a un rayon de courbure d'environ 10 à 20 nm qui s'use et augmente avec l'utilisation du système. Cela entraîne donc directement une incertitude qui majore systématiquement les mesures de largeurs d'objets tels qu'une cloque ou un trou, puisque l'image AFM résulte d'une convolution entre la géométrie de la pointe et celle des objets



observés. Nous avons mesuré des cratères et des cloques de quelques centaines de nanomètres à quelques microns de diamètre et ce phénomène n'a donc peu impacté nos mesures.

### **II.2.8 Microscopie électronique en transmission (TEM)**

Une image réalisée en Microscopie Electronique en Transmission (MET) résulte de l'interaction d'un faisceau électronique de haute énergie ( $> 100$  keV) avec un objet mince,

« transparent » aux électrons. Les informations obtenues, d'ordre morphologique (topographie de l'objet ou d'ordre structural (visualisation des défauts cristallins), permettent d'accéder à des paramètres physiques de l'ordre de quelques angströms, difficiles à obtenir par d'autres techniques. La microscopie électronique en transmission est donc l'outil idéal pour caractériser et identifier les défauts cristallins, ainsi que pour mesurer l'épaisseur locale des échantillons et des couches amorphes. Cependant pour rendre les échantillons transparent aux électrons, ils nécessitent un amincissement jusqu'à des épaisseurs voisines ou inférieures à 100 nm.

Deux méthodes principales permettent d'observer l'échantillon sur la grille de microscopie:

- La section transverse (cross-section) qui donne la position en profondeur des défauts (platelets, fissures). Elle permet aussi d'effectuer des mesures statistiques sur la population de platelets (densité et/ou taille moyenne).
- La vue plane permettant de déterminer la densité et le diamètre des fissures.

#### *II.2.8.1 Préparation des échantillons*

##### *II.2.8.1.1 Section transverse ou « cross-section »*

Le procédé consiste à coller les deux faces (001) polies l'une sur l'autre afin d'observer la projection des défauts dans le plan (110).

Découpe de deux morceaux d'échantillons de dimensions 4×3 mm,

- Collage des deux faces polies l'une contre l'autre ;
- Découpe en lamelle de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à la scie diamantée;
- Collage à la cire sur le support de polissage en pyrex ;
- Polissage mécanique qui réduit l'épaisseur de la tranche en biseau jusqu'à ce que l'extrémité du biseau soit transparente aux électrons ;
- Collage de l'échantillon sur une grille de cuivre ;

- Si nécessaire, amincissement ionique par érosion de la surface au moyen de deux faisceaux d'ions  $\text{Ar}^+$  à 5 keV.

#### *II.2.8.1.2 Vue de dessus ou « plan view »*

Le but est d'observer la projection des défauts dans le plan (001). La préparation est décrite par les étapes suivantes :

- Polissage mécanique qui réduit l'épaisseur de l'échantillon en biseau jusqu'à ce que l'extrémité du biseau soit transparente aux électrons ;
- Collage sur une grille de cuivre et amincissement ionique de l'échantillon si nécessaire.

#### *II.2.8.2 Observation des échantillons*

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope Jeol 2010 travaillant à 200 kV et doté d'une lentille objective HT (Haut-Tilt) bien adaptée à la microscopie conventionnelle et in-situ (Chauffage, Traction...).

De façon générale, le contraste de l'image dépend de la variation d'intensité du faisceau d'électrons à la sortie de l'échantillon. L'amplitude des faisceaux transmis et diffractés dépend de l'épaisseur, de la nature des atomes et de l'orientation cristalline.

Au cours de cette étude, nous avons utilisé plus particulièrement deux méthodes d'imagerie que nous allons décrire.

##### **II.2.8.2.1 Champ sombre à deux ondes**

Dans ce cas, l'échantillon est orienté de façon à ce qu'une seule tâche de Bragg soit excitée dans le diagramme de diffraction. On sélectionne ce faisceau diffracté. L'image d'un échantillon dont l'épaisseur varie continûment fera apparaître une succession de franges noires et blanches à partir desquelles l'épaisseur de l'échantillon peut être mesurée. La zone des défauts est visualisée dans une large zone où le contraste est perturbé par les déformations cristallines du réseau.

##### **II.2.8.2.2 Champ clair à deux ondes**

On oriente l'échantillon de façon à ce qu'une seule famille de plans cristallographiques satisfasse à loi de Bragg et donc, que seul, le faisceau transmis et le faisceau diffracté correspondant à l'émergence de l'échantillon. On sélectionne le faisceau transmis au moyen du diaphragme de contraste. Cette méthode permet de visualiser les variations d'épaisseur

dans un matériau cristallin, les couches amorphes ainsi que les défauts étendus. La taille de cette zone perturbée n'est pas significative de la taille du défaut, mais de l'amplitude de la composante du champ de déformation dans la direction du vecteur de diffraction excité.

#### *II.2.8.2.3 Champ clair, hors Bragg, défocalisé (contraste de Fresnel)*

Cette méthode a été proposée en 1996 par A. Claverie pour imager sans difficulté les platelets d'hydrogène. L'échantillon est orienté de façon à ce qu'aucune tâche du diagramme de diffraction ne soit excitée. Il n'y a donc pas ou peu de contraste dû aux déformations cristallines dans l'image qui apparaît sur un fond gris. Les ondes provenant de deux milieux différents mais spatialement proches (par exemple une petite poche de gaz) sortiront de l'échantillon donc avec des phases différentes. En défocalisant fortement la lentille objectif, ces ondes pourront interférer et montreront un contraste dit de Fresnel constitué de franges blanche/noire, délimitant parfaitement l'interface entre l'objet et la matrice. Ce mode d'imagerie est utilisé pour détecter l'ensemble des platelets et mesurer précisément leurs dimensions. Lors d'implantation d'hélium il y a formation des bulles d'He de taille très petite (2 à 3 nm). La présence ou non de bulles a été vérifiée : en effet, un changement de contraste du contour des cavités s'opère lorsque la focalisation est variée d'une position sous-focalisée vers une position sur-focalisée.

### II.3 METHODOLOGIES ET ANALYSES QUANTITATIVES

#### **II.3.1 Distribution des ions implantés (SIMS)**

La Figure II-6 présente le profil de concentration d'H en fonction de la profondeur d'implantation mesuré par SIMS d'un échantillon co-implanté avec He puis H pour des énergies respectives de 8-3 keV.

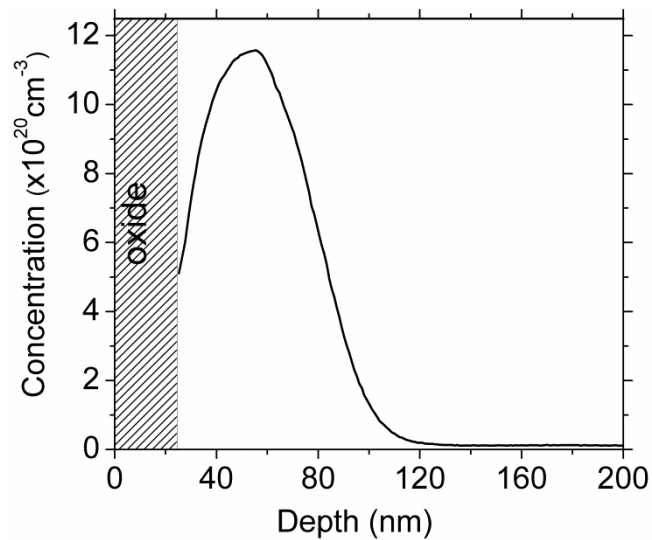


Figure II-6 : Profils de concentration mesurés par SIMS d'H avant recuit dans l'échantillon co-implantés He puis H (8 -3 keV).

Cette figure permet d'estimer la forme du profil d'H, la concentration maximale d'H au pic du profil, la position du pic du profil d'H aussi que la largeur de distribution d'H en profondeur.

### II.3.2 Déformation hors plan générées dans la couche implantée (DRX)

Les implantations d'H et/ou d'He sont responsables de l'apparition d'une déformation perpendiculaire à la surface de la couche implantée. Celle-ci a été mesurée par plusieurs techniques [12, 13]. La détermination du profil de déformation par diffraction des rayons X est une technique indirecte. Cette méthode consiste à déterminer les valeurs des déformations à chaque profondeur de l'échantillon de façon à ce que l'intensité diffractée simulée corresponde à l'intensité mesurée expérimentalement [5].

La Figure II-7 montre le spectre de diffraction obtenu expérimentalement (ligne noire) autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium après implantation d'H dans le Si.

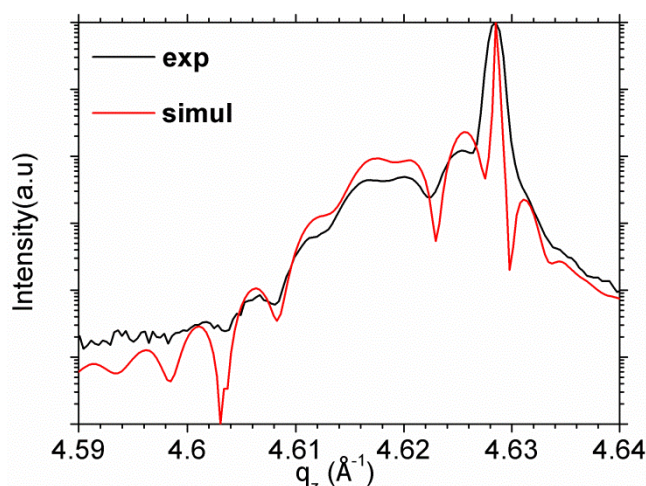


Figure II-7 : Spectre de rayons X mesuré autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium (ligne noire) et simulation du spectre (ligne rouge) obtenus après implantation d'H dans le Si.

Dans le cas d'une déformation générée par l'implantation, il y a l'apparition d'une succession de franges supplémentaires pour des angles plus faibles que l'angle de Bragg. La présence des franges à gauche du pic de Bragg est une conséquence : i) d'une dilatation hors plan ; ii) de l'interférence cohérente entre deux zones de même déformation de part et d'autre de la zone endommagée.

L'ajustement entre le diagramme de diffraction simulé et celui mesuré expérimentalement n'est jamais direct. La méthode utilisée consiste à simuler l'intensité diffractée en utilisant des profils de déformation prédéfinis [5]. Un profil de déformation proportionnel au profil de concentration des ions implantés constitue généralement un bon point de départ. L'ajustement se fait au moyen de trois paramètres : le maximum de déformation, la largeur à mi-hauteur et la profondeur. L'objectif est alors de trouver les valeurs optimales de ces paramètres de façon à ce que la courbe simulée soit la plus proche possible de l'expérience. Une augmentation de la valeur maximale de la déformation permet d'élargir le diagramme de franges simulé. Une augmentation de la largeur à mi-hauteur du profil de déformation permet d'augmenter le nombre de franges principales du diagramme simulé. Enfin, lorsque la profondeur du pic de déformation maximale augmente, les franges secondaires, qui sont contenues à l'intérieur des franges principales, sont plus resserrées.

Puisque l'implantation crée un dommage dans le réseau monocristallin, l'intensité des franges du spectre est affectée par le taux d'endommagement du réseau en fonction de la profondeur. Cet effet est pris en compte en appliquant une variation du facteur de Debye-Waller en fonction de la profondeur [14].

En utilisant ces principes, il est possible de trouver un spectre simulé [5] qui s'approche raisonnablement le spectre expérimentale (Figure II-7, ligne rouge).

Lorsque les intensités simulées et expérimentales concordent, c'est que le profil de déformation choisi pour la simulation correspond à celui de l'échantillon. La Figure II-8 présente tel profil de déformation hors du plan qui a été extrait à partir de la simulation du spectre des rayons X montré sur la Fig. II-7.

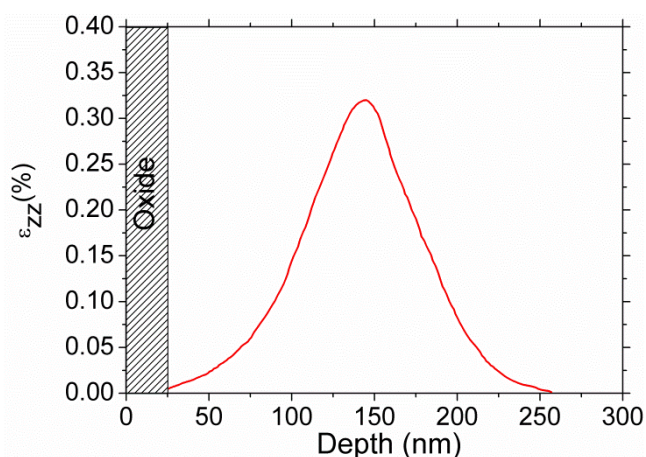


Figure II-8 : Profil de déformation hors du plan obtenu à partir de la simulation du spectre des rayons X mesuré autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium (Fig. II-7).

### II.3.3 Complexes hydrogénés formés à la suite de l'implantation (Raman)

L'implantation d'hydrogène à température ambiante génère trois types de défauts ponctuels: les lacunes, les interstitiels de silicium et les atomes d'hydrogène. Ces défauts étant mobiles à la température ambiante, ils peuvent s'associer et former des complexes multi-lacunaires ( $V_n$ ), multi-interstitiels ( $I_n$ ), à base d'hydrogène ( $H_m$ ), mais aussi des complexes  $V_nH_m$  et  $I_nH_m$ . En plus de ces complexes, la rencontre d'un interstitiel avec une lacune ( $I+V$ ) conduit à l'annihilation de ces deux défauts.

La présence des complexes hydrogénés ( $V_nH_m$ ,  $I_nH_m$  et  $H_2$ ) peut être détectée à l'aide de techniques de spectroscopie optique de type Raman ou infra-rouge (FTIR) [15, 16]. La Figure II-9 montre un exemple d'un spectre Raman indiquant la présence de ces complexes. Le spectre Raman présente plusieurs signatures caractéristiques [15]. Dans la gamme des basses fréquences (LF,  $\lambda < 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ces modes correspondent aux complexes multi-lacunaires  $V_nH_m$  ( $n \geq m$ ). Dans la gamme des hautes fréquences (HF,  $\lambda > 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ils correspondent aux complexes multi-hydrogénés tels que  $VH_4$ ,  $VH_3$  et  $V_2H_6$ . Un seul complexe hydrogéné à

base d'interstitiels de silicium ( $I_nH_m$ ) a été détecté dans la gamme des basses fréquences (LF,  $\lambda < 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), il s'agit du complexe  $IH_2$ .

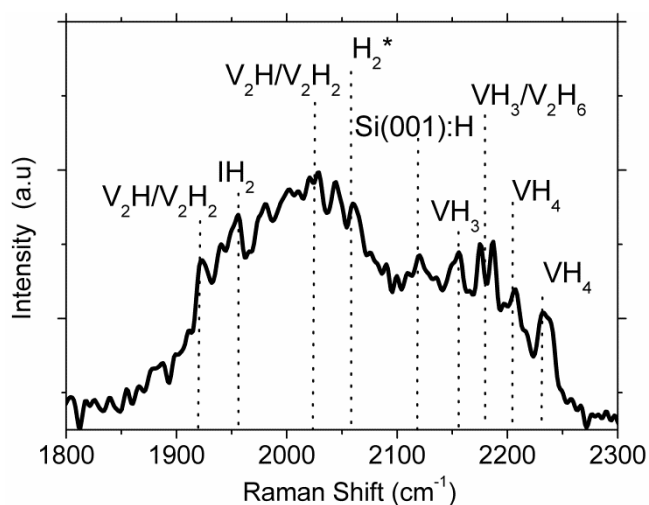


Figure II-9 : Spectre Raman mesuré après une implantation d'H (3 keV-6x10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>) à température ambiante dans un wafer de silicium (001).

### II.3.4 Différents défauts formés après l'implantation d'H et/ou d'He et un recuit (TEM)

La Figure II-10 illustre les différents défauts présents après l'implantation d'He et recuit (a, b), d'H et recuit (c) et l'implantation d'He puis d'H suivi d'un recuit (d, e).

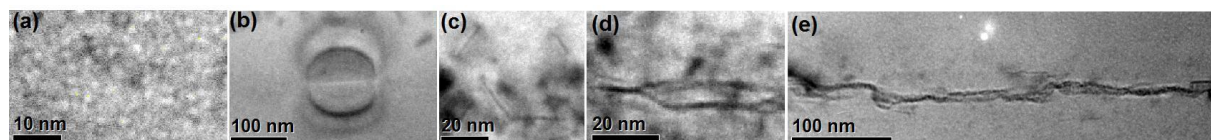


Figure II-10 : Différents défauts présents après l'implantation et un recuit : (a) bulles d'He, (b) platelets d'He, (c) platelets d'H, (d) nano-fissures remplies par l'He et l'H, (e) microfissures remplies par l'He et l'H.

Comme nous l'avons décrit précédemment, nous avons visualisé tous les platelets en champ clair hors Bragg et défocalisé à l'aide du JEOL 2010.

Pendant un recuit à basse température et pendant des temps courts, des bulles d'He de forme sphérique de 2 à 3 nanomètre de diamètre se forment (Fig. II-10 (a)). L'origine de ces bulles est la co-précipitation d'He et des lacunes [15]. Des cavités plates circulaires, qui sont encore des précipités d'He et des lacunes, désignées sous le terme de « platelets », apparaissent également après un recuit à plus haute température soit pendant des temps plus

longs (Fig. II-10 (b)). Ces platelets d'He renferment un gaz d'He sous forte pression et se forment selon la famille de plans  $\{001\}$ .

Après une implantation d'H et un recuit à basse température et pendant des temps courts, des platelets d'H se forment (Fig. II-10 (c)). Ces cavités renferment du dihydrogène sous forte pression et se forment selon deux familles de plans :  $\{001\}$  et  $\{111\}$ . Les platelets sont le résultat d'une co-précipitation de lacunes et d'hydrogène autour de certains germes qui sont les complexes hydrogénés  $VH_4$  et/ou  $V_2H_6$  [16, 17] qui grossissent par maturation d'Ostwald.

Après une coimplantation d'H et d'He et un recuit à basse température et pendant des temps courts, des nano-fissures remplies par l'H et l'He se forment (Fig. II-10 (d)). La formation de ces nano-fissures est due à la coalescence des platelets surpressurisés par des gaz d'He et d'H.

Après une implantation d'H seule pour une forte dose soit après une coimplantation d'H et d'He pour une dose totale bien plus faible, suivi d'un recuit à plus haute température soit pendant des temps plus longs, des micro-fissures apparaissent dans la zone implantée (Figure II-10 (e)). La formation et l'évolution des fissures a déjà été étudiée lors de travaux précédents [18, 19, 20]. Ces micro-fissures résultent de la coalescence mécanique de groupes de « platelets » dans des zones où elles présentent en forte densité [21]. Ainsi, lorsque plusieurs platelets (ou fissures) sont suffisamment proches les uns des autres pour permettre un recouvrement efficace des champs de contrainte qu'elles génèrent, l'intensité de la contrainte devient alors suffisante pour « déchirer » la zone séparant les platelets (ou les fissures). L'évolution thermique de ces fissures pressurisées conduit à la fracture qui est à la base de la technologie Smart Cut <sup>TM</sup>.

A partir des images TEM des échantillons préparés en section transverse, nous avons déterminé les types de défauts, leurs tailles et leur distribution en profondeur par rapport à la surface.

### **II.3.5 Cloques formées après un recuit (microscopie optique, MEB, AFM)**

L'imagerie par la microscopie optique en champ clair nous a permis la visualisation des cavités de cloques grâce à la différence d'indice optique de la matrice de silicium et des cavités de cloques (Figure II-11(a)). De même, nous pouvons imager ces cavités en utilisant SEM en mode d'électrons rétrodiffusés (Fig. II-11 (b)) car les cavités contiennent un gaz de numéro atomique plus petit que le substrat. A partir de ces deux types d'images, nous avons déterminé les diamètres des cavités de cloques, leur densité et la fraction surfacique qu'elles occupent.



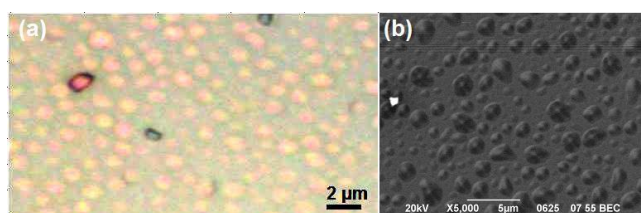


Figure II-11 : Observation des cavités de cloques : (a) par la microscopie optique et (b) par SEM en mode d'électrons rétrodiffusés.

Les images obtenus par l'AFM nous avons permis à visualiser des cloques formées sur la surface des échantillons (Fig. II-12 (a)).

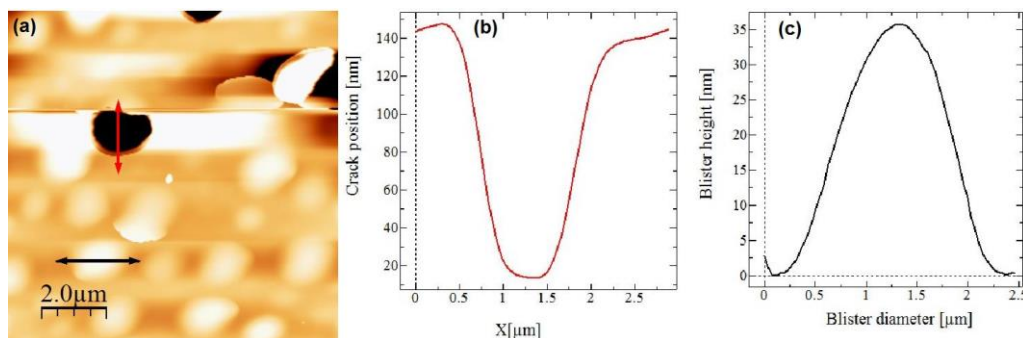


Figure II-12 : (a) Image AFM de la surface d'échantillon co-implanté He-H et recuit, (b) profil de la profondeur d'une exfoliation, (c) profil de hauteur de cloque en fonction de leur diamètre.

Les taches blanches révèlent des protubérances dues à la présence de cloques qui déforment la surface. Plus la tâche est brillante, plus la hauteur de la cloque est importante. Les profils d'intensité tracés à travers des taches blanches donnent les hauteurs et les diamètres des cloques (Fig. II-12 (c)).

Des taches noires correspondent aux zones d'exfoliation des cloques. Les profils d'intensité tracés à travers des taches noires donnent les profondeurs de fissures à partir desquelles les cloques ont été formées (Fig. II-12 (b)).

A partir des images AFM et en utilisant le logiciel WSxM [22], nous avons déterminé les hauteurs des cloques, leurs diamètres, leur densité et leur fraction surfacique.

Nous avons comparé les images obtenus par l'AFM et la SEM dans une même zone en utilisant des marques de repérage en croix par faisceau d'ions focalisés (Fig. II-13).

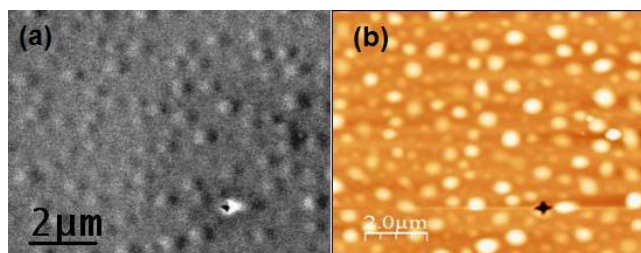


Figure II-13 : Images SEM et AFM pour la même zone de Si co-implanté He+H et recuit: (a) SEM (cavités de cloques), (b) AFM (cloques sur la surface).

La Figure II-14 montre le diamètre des cloques mesuré à partir de l'image obtenu par l'AFM (Fig. II-13 (b)) en fonction du diamètre des cavités de cloques mesuré à partir de l'image obtenu par la SEM (Fig. II-13 (a)).

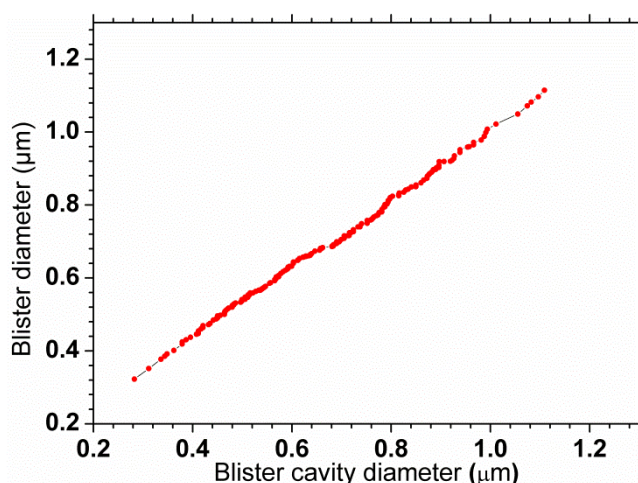


Figure II-14 : Comparaison entre les diamètres des cloques et des cavités des cloques.

Une comparaison entre les telles valeurs nous a permis de conclure que les diamètres des cloques sont environ à 4% plus grands que les diamètres des cavités de cloques.

### II.3.6 Cloques formées après recuit (méthode des éléments finis)

Les simulations par éléments finis nous ont permis d'estimer la pression à l'intérieur des cavités de cloques à partir de la hauteur des cloques en utilisant l'approche proposée dans [23-25].

### *II.3.6.1 Principe*

Du fait de la complexité du problème posé et en particulier la géométrie des déformations du silicium sous l'effet de la pression d'un gaz, il a été nécessaire d'utiliser une simulation numérique 3D par éléments finis.

Nous nous sommes intéressés lors de cette étude seulement à une interaction mécanique stationnaire et donc indépendante du temps. La solution de notre problème consiste à résoudre les équations aux dérivées partielles de l'équilibre sous contrainte mécanique des milieux continus. On peut rendre ces équations calculables en discrétisant l'espace, c'est-à-dire en vérifiant les équations en un nombre limité de points. On obtient alors un système d'équation linéaire dont la taille dépend de la précision de la discrétisation. La solution du problème discrétisé est une version approchée du problème réel. Afin de réaliser cette opération mathématique, nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics [26] qui est bien adaptée à la résolution d'équations par éléments finis. Ce type de simulations est très utilisé en micro-électronique [27-29]. C'est une méthode générale qui s'applique à différents domaines de la physique : mécanique [30], thermique [31] et dans notre cas nous l'appliquerons à la simulation du déplacement. Après discrétisation la structure est divisée en un nombre fini d'éléments avec des conditions de continuité des déplacements et d'équilibre des forces aux points de jonctions dits nœuds. C'est sur ces nœuds reliés entre eux et qui décrivent le maillage de la structure que nous obtenons les déplacements. A partir de ces valeurs, nous avons pu déduire les déplacements, les déformations et la contrainte associée aux éléments du maillage.

### *II.3.6.2 Conditions limites et maillage*

La nature des conditions limites est fonction du problème mécanique considéré. Elles ont une influence capitale sur les résultats de la simulation. Afin d'obtenir des résultats cohérents sur les grandeurs physiques calculées, il est également très important de vérifier l'influence de la taille des éléments sur les résultats. Ainsi des éléments trop grands dans des zones de fort gradient de déplacement donneront des résultats imprécis. Le choix de la finesse du maillage est donc une question essentielle. Car en effet si un maillage fin donne de meilleurs résultats, le temps de calcul augmente de façon importante. Il faut donc trouver un bon compromis.

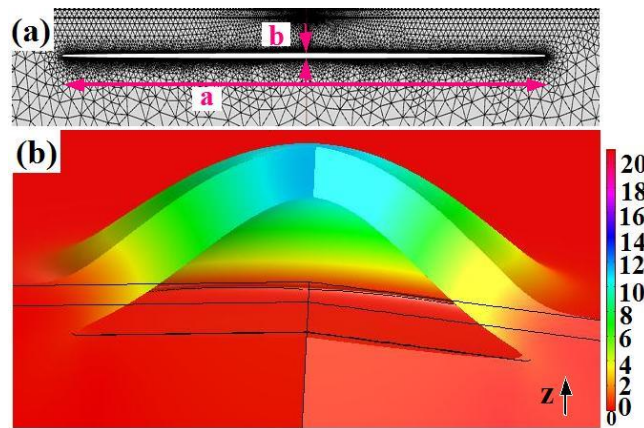


Figure II-15 : Modélisation par FEM (système de coordonnées cylindrique) d'une cavité de cloque soumise à une pression interne de gaz  $P$  et formée à partir d'une fissure aplatie sphéroïdale ayant un diamètre  $a$ , une épaisseur  $b$ , située à une distance  $h$  de la surface de la plaque. (a) Configuration initiale de la cavité de fissure avec un grand axe  $a$  et un petit axe  $b$ . (b) Champ du déplacement  $u_z$  calculé dans la direction perpendiculaire à la surface de la plaque. La dimension verticale  $a$  a été grossie d'un facteur pour une meilleure visualisation.

La forme des éléments utilisée pour notre étude est triangulaire à trois nœuds. Un exemple de maillage non uniforme de la structure est donné par la Figure II- 15(a).

Le maillage est automatique et nous remarquons qu'il est resserré au niveau de la fissure jusqu'à la surface. Nous avons choisi l'option « extremely fine » avec une taille minimale des éléments de 0.04 nm et une taille maximale est de 1 nm.

La fissure a été enfouie dans un substrat Si (001) semi-infini recouvert par une couche d'oxyde et située à une profondeur  $h$  de la surface de la plaque. La surface de la plaque a été initialement mise sans contrainte dans la direction verticale et libre de se déplacer dans toutes les directions. Le substrat a été rigidifié à sa partie. Les "murs" verticaux limitant le substrat ont été autorisés à se déplacer verticalement et la cavité de cloque a été fixée à une distance symétrique et très loin des murs pour ne pas affecter les champs de déplacement et de déformation calculée. Les conditions aux limites de la surface interne de la fissure ont été ajustées de sorte qu'une valeur de pression pré-choisie à l'intérieur de la cavité de cloque formée à partir de la fissure soit obtenue après la relaxation élastique. Des cartes 3D des champs de déplacement verticaux induits par de telles cavités de cloques peuvent ensuite être tracées (Fig. II-15(b)).

## II.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales complémentaires ainsi que les méthodologies que nous avons utilisées par la suite pour mener à bien notre étude des phénomènes mis en jeu lors d'implantation d'hélium et d'hydrogène dans le silicium et recuit. Nous avons décrit sommairement la méthode par éléments finis qui est une étape clé de notre travail. Toutes ces techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients et nous avons gardé en mémoire les différents artefacts possibles, les limites ainsi que les barres d'erreurs inhérentes à chacune.

**REFERENCES**

- [1] Wilson, Stevie and Magee, "Secondary Ion Mass Spectrometry: A practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis", Ed. John Wiley and Sons, (1987).
- [2] M. Behar, P. F. P. Fichtner, P. L. Grande, and F. C. Zawislak, Materials Science and Engineering, R15, 1, (1995).
- [3] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, (1974).
- [4] B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Series in Metallurgy & Materials, (1978).
- [5] S.A. Stepanov, [http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid\\_sl.html](http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid_sl.html) (2007).
- [6] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A theory of light-scattering in liquids", Philos. Mag. 5, 498 (1928).
- [7] R. Loudon, "Raman effect in Crystals", Adv. Phys. 13, 423 (1964).
- [8] <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>
- [9] R. Hull, "Properties of Crystalline Silicon", The Institution of Engineering and Technology, (1999).
- [10] M. J. Weber, Handbook of Optical Materials, CRC Press, (2003).
- [11] H. Shimizu, E.M. Brody, H. K. Mao, P. M. Bell, Phys. Rev. Lett. 47, 128 (1981).
- [12] Cherkashin, N., Reboh, S., Lubk, A., Hytch, M. J., & Claverie, A. (2013). "Strain in Hydrogen-Implanted Si Investigated Using Dark-Field Electron Holography". Applied Physics Express, 6, 1–4.
- [13] Sousbie, N., Capello, L., Eymery, J., Rieutord, F., & Lagahe, C. "X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon", J. of Appl. Phys. 99(10), 103509 (2006).
- [14] P.H. Dederichs, J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 3 (1973).
- [15] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, NIMB 262, 24 (2007).
- [16] Daix, N, "Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium". thèse de l'Université Paul Sabatier (2009).
- [17] Personnic, S, "Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut<sup>TM</sup>", thèse de l'école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne (2007).
- [18] S. Reboh, "Defect engineering in H and He implanted Si", thèse de l'Université de Poitiers et Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2008).

- [19] Personnic S., Bourdelle K., Letertre F., Tauzin A., Cherkashin N., Claverie A. and Klocker H. J. of Appl. Phys. 103(2), 023508 (2008).
- [20] Penot, J. D. "Fragilisation et dynamique de la rupture du silicium implanté", thèse de l'Université de Grenoble (2010).
- [21] O. Moutanabbir and B. Terreault, J. Chem. Phys. 121, 7973 (2004).
- [22] I. Horocas, R. Fernandez et al. Review of scientific of instruments 78, 013705, (2007)
- [23] N. Enomoto, S. Muto, T. Tanabe, J. W. Davis, A.A. Haasz, J. of Nucl. Mater. 385, 606–614 (2009).
- [24] G. Parry, C. Coupeau, E. Dion, M.-L. David, J. Colin, and J. Grilhé, J. of Appl. Phys. 110, 114903 (2011).
- [25] C. Coupeau, G. Parry, J. Colin, M.-L. David, J. Labanowski, and J. Grilhé, Appl. Phys. Lett. 103, 031908 (2013).
- [26] www. Comsol.com. COMSOL 4.3 a.
- [27] An Steegen, Ingrid De wolf, and Karen Maex. "Characterization of the local mechanical stress induced during the Ti and Co/Ti salicidation in sub-0.25  $\mu\text{m}$  technologie"., J. of Appl. Phys. 86, 4290-4297 (1999).
- [28] Barbara greenebaum, Anne I Sauter, Paul A. Flinn, and William D. Nix. "Stress in metal lines under passivation; comparaison of experiment with finite element calculation". Appl. Phys. Lett. 58, 1845 (1991).
- [29] K. Weide, X. Yu, and F. Menhorn. "Finite element investigations of mechanical stress in metallization structures". Microelectronics reliability 36, 1703 (1996).
- [30] Klaus-Jurgen Bathe. "Finite element procedures". Prentice Hall, (1996).
- [31] Jean Michel Bergheau and Roland Fortunier. "Simulation numérique des transferts thermiques par éléments finie", (2004).

**Chapitre III : Densité moléculaire d'He et d'H<sub>2</sub> à l'intérieur de cavités de cloques enfouies dans du silicium à différentes positions (profondeurs) par rapport à la surface libre**



Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la réduction de l'énergie d'implantation d'ions  $\text{He}^+$  et  $\text{H}^+$  à quelques keV sur la formation et le développement des cloques, en l'absence d'un raidisseur collé à la plaque implantée, et sur la densité surfacique d'He et d' $\text{H}_2$  que les cloques contiennent. Les cloques ont été formées après co-implantation avec la même dose d'ions  $\text{He}^+$  puis  $\text{H}^+$  dans des plaques de Si (001) qui ont ensuite été recuites à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 min. En mettant en œuvre différentes techniques expérimentales, nous avons mesuré la hauteur des cloques ainsi que la position (profondeur), le diamètre et la densité surfacique des fissures dont elles sont issues en fonction de l'énergie et de la dose d'implantation. Nous avons mis en évidence une corrélation biunivoque entre le diamètre des fissures et la hauteur des cloques associées. Cette corrélation ne dépend que de l'énergie d'implantation c'est-à-dire de la position en profondeur de la fissure. La modélisation par éléments finis nous a permis de déduire la pression à l'intérieur des cavités de cloques à partir de la déformation élastique qu'elles génèrent c'est-à-dire à partir de leur hauteur. Ainsi, nous avons démontré que la pression du gaz dans une cavité de cloque ne dépend que du diamètre de la fissure associée et non pas de sa position en profondeur et nous avons déduit une expression analytique reliant ces paramètres. Reliant la pression à l'intérieur d'une cloque aux concentrations de molécules de gaz qu'elle contient, nous avons déduit les densités surfaciques d'atomes d'He et d'H contenus dans les populations de cloques. Nous avons ainsi trouvé qu'après implantation à basse énergie (8 keV  $\text{He}^+$ , 3 keV  $\text{H}^+$ ), tous les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{He}^+$  implantés contribuent à la formation de cloques. Il n'y a pas d'exo-diffusion mesurable des ions implantés contrairement à ce qui a été proposé dans l'état de l'art pour expliquer l'échec de la technologie Smart Cut™ quand une très basse énergie d'implantation est utilisée pour le transfert des couches ultra-minces. Des explications alternatives doivent être considérées.

### III. 1 INTRODUCTION

L'idée à l'origine de la technologie Smart Cut™ est de coller un raidisseur mécanique sur une plaque du silicium volontairement implantée par des ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ) afin de permettre le développement de fissures parallèlement à la surface sans pouvoir se relaxer verticalement. Cette méthode permet de transférer une couche relativement épaisse ( $>200\text{nm}$ ).

Il y a une forte demande technologique pour trouver et développer un procédé adapté au transfert de couches extrêmement minces (moins de 50 nm d'épaisseur) [1]. En principe, cet objectif pourrait être atteint simplement en plaçant le plan de fracture proche de la surface de

la plaque, i.e. par implantation d'hydrogène à très basse énergie. Cependant, les conditions nécessaires pour former des micro-fissures près d'une interface ou des cloques près de la surface libre d'une plaque sont très différentes des celles utilisées pour l'implantation à haute énergie [2, 3]. Par exemple, alors qu'une implantation à haute énergie avec une dose suffisante permet la formation des cloques, une implantation à basse énergie avec la même dose ne le permet pas. Ce comportement a été attribué à la désorption prématurée de  $H_2$  pendant le recuit [2]. Par ailleurs, l'efficacité dans la formation des cloques dépend de la quantité de dommage produit au cours de l'implantation ionique car elle affecte la microstructure des échantillons implantés. Cette microstructure dépend de la dose et de l'énergie d'implantation et elle diffère selon que  $H^+$  ou  $He^+$  sont implantés seuls ou co-implantés [4, 5]. La co-implantation d'hydrogène et d'hélium est couramment utilisée avec des proportions équivalentes d'H et d'He [6] pour réduire la dose totale d'implantation lors du transfert de couches épaisses mais elle nécessite des doses plus importantes d'H que d'He aux basses énergies d'implantation [2, 3]. A nouveau, l'exo-diffusion d'atomes d'H (de molécules d' $H_2$ ) ou d'He depuis la région implantée a été évoquée pour expliquer ce comportement.

L'optimisation du procédé Smart Cut <sup>TM</sup> avec implantation à très basse énergie nécessite de progresser dans la compréhension de la formation des micro-fissures situées à proximité de l'interface « Si implanté/raidisseur ». En particulier, l'évolution des ions implantés  $H^+$  et  $He^+$  pendant le recuit en relation avec la formation de cavités de fissures et de cloques doit être mieux comprise. En fait, aucune technique expérimentale ne permet de mesurer directement les concentrations de gaz  $H_2$  et He au sein des cavités de micro-fissures sous haute pression. Jusqu'à présent, un seul travail centré sur le clivage mécanique de la région implantée via des platelets et des micro-fissures a étudié l'implantation d' $H^+$  dans le Si (001) à forte dose et haute énergie [7].

Dans ce chapitre, nous avons donc choisi d'étudier l'effet de la réduction des énergies d'implantation d'H et d'He sur la formation et le développement de micro-fissures. Pour cela, nous concentrerons notre étude sur les cloques qui se forment lorsqu'un raidisseur ou une autre plaque n'est pas collée à la plaque implantée après l'implantation et avant le recuit. Dans ces conditions, la rupture ne se produit pas. A la place, ce sont des cloques qui apparaissent à la surface de l'échantillon.

Une fissure est un objet créé par la coalescence d'un groupe de platelets. La forme d'une telle cavité remplie de gaz (cavité de fissure) peut être assimilée à celle d'un sphéroïde aplati avec un semi-petit axe de longueur sous-nanométrique. Le gaz, qui est sous haute pression, agit sur les surfaces internes de la cavité et induit une contrainte dans la matrice. En l'absence

de raidisseur, cette contrainte est partiellement relâchée, tout près de la surface de la plaque, par relaxation élastique du cristal. Ce phénomène se traduit par la formation d'une cloque qui provient d'une cavité remplie de gaz incorporée dans la plaque (que l'on appellera cavité de cloque ; elle est le résultat de la déformation sous l'effet de la pression de la cavité de fissure). La hauteur de la cloque est définie par la distance entre son sommet et la surface plane non déformée de la plaque (Fig. I-20).

La pression interne des cavités de cloques et la fraction de dose implantée qui sert à pressuriser ces cavités est déduite de la comparaison entre résultats expérimentaux et résultats de modélisation par éléments finis (FEM). Nous montrons ainsi que, quand l'implantation est réalisée à très basse énergie, les atomes d'H et d'He n'exo-diffusent pas de la région implantée et que, contrairement à ce que est proposé dans la littérature, la fraction de dose implantée utilisée pour pressuriser les cavités de cloque augmente à de telles énergies. En effet, toute la dose implantée a été trouvée dans les cavités de cloques dans le cas de la basse énergie d'implantation ; en revanche, dans le cas de la moyenne et de la haute énergie d'implantation, une partie de gaz pressurise les cavités de cloques et une autre partie reste dans les platelets. La fracture devrait être plus favorisée si les fissures sont localisées au plus près de la surface de la plaque (basse énergie d'implantation). L'échec de la technologie classique Smart Cut <sup>TM</sup> à des basses énergies ne peut donc pas être dû à l'exo-diffusion des gaz implantés au voisinage de la surface de la plaque.

### III. 2 DETAILS ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALES

Une plaque de silicium (001) recouverte par une couche d'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) thermique de 25 nm d'épaisseur a été implantée à température ambiante avec des doses égales d'ions He<sup>+</sup> puis H<sup>+</sup> (faible ou forte) et pour trois couples d'énergies (basse, moyenne ou haute). Ces échantillons ont été ensuite recuits à une température de 550°C pendant 30 min sous azote gazeux dans un four tubulaire horizontale. Les valeurs des paramètres utilisés sont précisées dans le Tableau III-1.

	basse énergie		moyenne énergie		haute énergie	
	He	H	He	H	He	H
énergie (keV)	8	3	12	6	18	10
faible dose ( $\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )	0.6		0.6		0.6	
forte dose ( $\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )	1.2		1.2		1.2	
recuit	550°C 30'		550°C 30'		550°C 30'	

Tableau III-1 : Energies et doses d'implantation des plaques de silicium

Les couples d'énergies ont été choisis de telle manière que le pic de concentration maximale d' He soit localisé environ 50 nm plus en profondeur que le pic d'H (Fig. III-1) de façon similaire à ce qui se fait dans le procédé Smart Cut pour transférer des couches épaisses (30-50 keV) [6, 7] mais dans notre cas avec des énergies plus faibles.

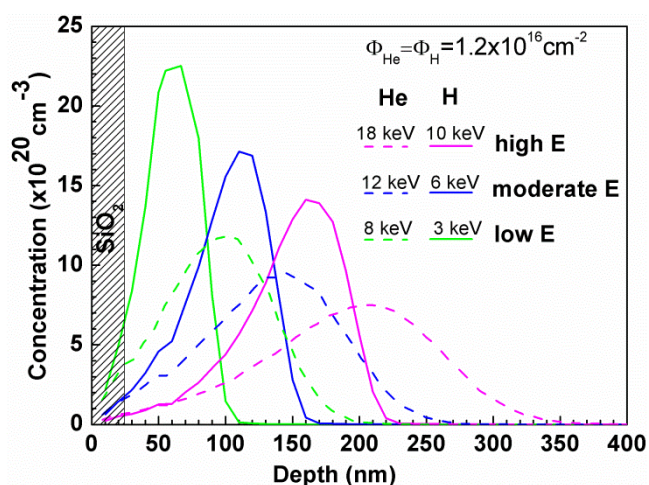


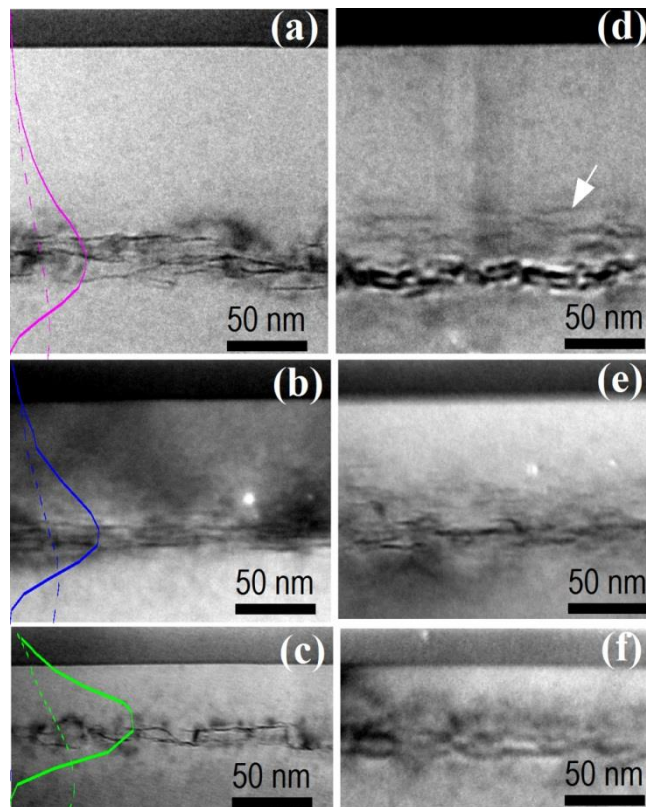
Figure III-1 : Profils d'implantations d'H (traits pleins) et d'He (lignes en pointillés) calculés par SRIM pour des échantillons implantés à «haute dose».

La Microscopie Electronique à Transmission (TEM) en conditions hors Bragg et défocalisée a permis d'imager les platelets et les micro-fissures sur des sections transverses [8, 9]. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée en mode rétrodiffusé pour visualiser de dessus les cavités de cloques enfouies dans la zone implantée. Enfin, la Microscopie à Force Atomique (AFM), en mode non contact, a permis d'observer la

morphologie des cloques. Les cavités de cloques soumises à une pression interne ont été modélisées à l'aide de COMSOL Multiphysics 4.3.

### III.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

La Figure III-2 montre les défauts formés après recuit des plaques co-implantées respectivement avec une forte, moyenne et basse énergie (respectivement de haut en bas) et ce pour les faibles et fortes doses (respectivement de gauche à droite).



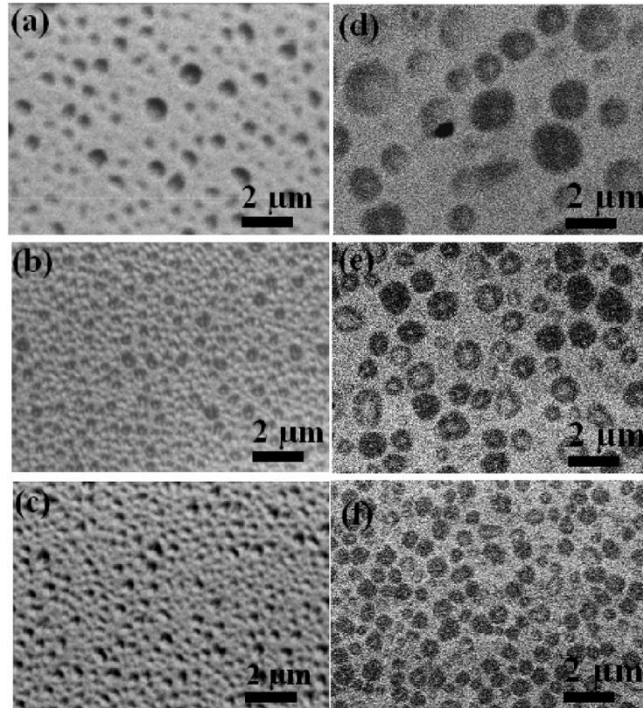
*Figure III-2 : Images TEM (hors Bragg, défocalisée) en section transverse (110) des plaques co-implantées et recuites pendant 30 min à 550 °C. Echantillons implantés avec une forte (a, d), moyenne (b, e) et basse énergie (c, f). Echantillons implantés à faible dose (a, b, c) et à forte dose (d, e, f). Les profils d'ions implantés sont ajoutés sur les images (H : ligne continue et He : ligne pointillés). La flèche dans l'image (d) repère un platelet.*

Les platelets et les micro-fissures sont des cavités aplaties remplies de gaz. Sur les images obtenues en condition hors Bragg et défocalisée, les micro-fissures apparaissent comme des lignes en zigzag tandis que les platelets apparaissent comme des segments droits (voir [8, 9]). Lorsque l'énergie d'implantation diminue, les fissures sont de plus en plus proches de la

surface de la plaque, respectivement 140 nm, 100 nm et 60 nm. Ces positions correspondent à peu près à la position du pic d'hydrogène estimé par SRIM qui est superposé aux images de la Figure III-2 (a, b, c) [10].

Dans l'échantillon implanté à basse énergie, seules de micro-fissures sont observées. Par contre, dans les échantillons implantés à moyenne et forte énergie, des micro-fissures apparaissent entourées de platelets. La distribution des platelets est plus large pour la forte dose d'implantation. Les platelets et les micro-fissures sont distribués dans une bande dont la largeur dépend de l'énergie et de la dose d'implantation. Elle est centrée au niveau du maximum de concentration d'hydrogène éloigné de celui de l'hélium. Ce résultat confirme que la nucléation et la croissance de ces défauts résultent de la précipitation initiale d'H et des lacunes sous forme des complexes hydrogénés suivie de la diffusion (chapitre I) puis de l'injection des molécules d'hélium vers ces complexes précurseurs des platelets [11].

La Figure III-3 montre les images en microscopie à balayage (MEB) correspondant aux mêmes échantillons que ceux imagés à la Figure III-2 mais vus de dessus. Dans le mode électrons rétrodiffusés, les cavités de cloques enfouies sont facilement imagées car leur contraste résulte de la présence du gaz qu'elles contiennent. Elles ont une forme quasi-circulaire.



*Figure III- 3 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de différentes plaques co-implantées puis recuites 30 min à 550 ° C. La disposition des images est la même que celle de la Figure III-2. Echantillons implantés avec une forte (a, d), moyenne (b, e) et basse énergie (c, f). Echantillons implantés à faible dose (a, b, c) et à forte dose (d, e, f).*

Leurs tailles et densités dépendent fortement des énergies et des doses d'implantation. Alors que les cavités de cloques se trouvent de plus en plus près de la surface lorsque l'énergie d'implantation diminue, elles deviennent de plus en plus petites et apparaissent avec une densité de plus en plus grande. Par ailleurs, pour une énergie d'implantation donnée, l'augmentation de la dose s'accompagne d'une augmentation du diamètre des cavités des cloques et d'une diminution de leur densité. Le résultat de l'analyse statistique de ces images est représenté sur la Fig. III-4 (a).

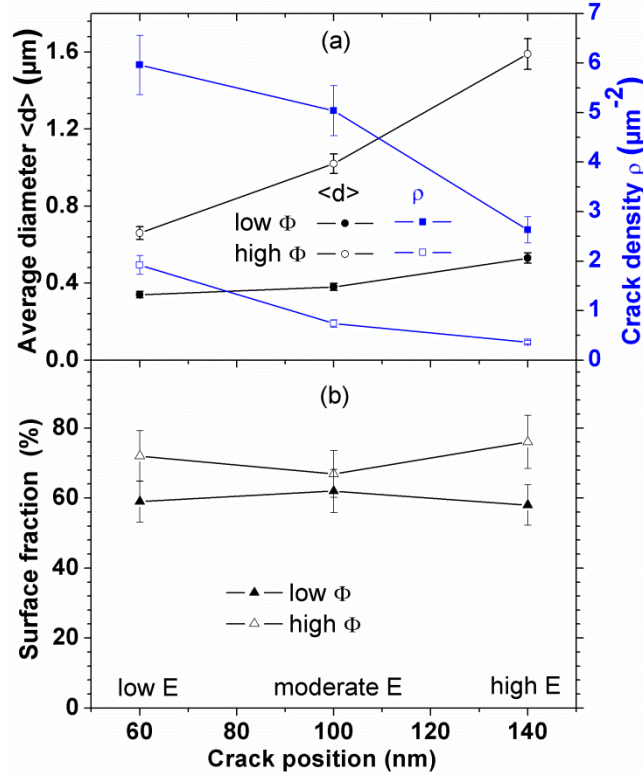


Figure III-4 : (a) Diamètre moyen (symboles noirs) et densité (symboles bleu) des cavités de cloques en fonction de leur position en profondeur (énergie d'implantation) pour une faible dose (symboles pleins) et une forte dose (symboles ouverts) d'implantation; (b) Fraction de la surface occupée par les cavités de cloques en fonction de leur position (énergie d'implantation) pour une faible dose (symboles pleins) et forte dose (symboles ouverts).

La fraction de la surface occupée par les cavités de cloques peut être calculée comme suit  $S_{fr} = \sum_i \pi r_i^2 / S$ , où  $r_i$  est le rayon de la  $i^{me}$  cavité de cloque et la sommation est faite sur toutes les cavités de cloques présentes dans la surface  $S$ . Les fractions de surface occupées par des cavités de cloques en fonction de l'énergie d'implantation et pour les deux doses sont tracées sur la Fig. III-4 (b). Quelle que soit la dose, la fraction de la surface occupée par les cavités de cloques est indépendante de l'énergie d'implantation mais elle augmente légèrement de 60% à 70% lorsqu'on double la dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  à  $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ .

La Figure III-5 montre des images en microscopie à forces atomique (AFM) de la surface des plaques implantées et recuites.



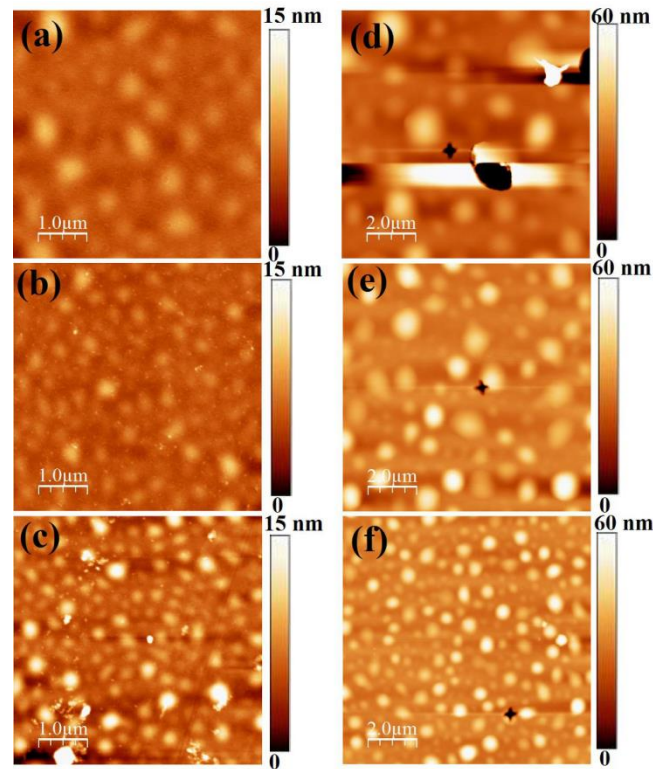


Figure III-5 : Images AFM des surfaces implantées à basse (a), (b) et (c) et forte dose (d), (e) et (f). Sur les figures de haut en bas l'énergie d'implantation diminue : (a) et (d) à haute énergie, (b) et (e) à moyenne énergie et (c) et (f) à basse énergie.

Les taches blanches révèlent des protubérances dues à la présence de cloques qui déforment la surface. Plus la tâche est brillante, plus la hauteur de la cloque est importante. Manifestement, la hauteur des cloques dépend à la fois de l'énergie et de la dose d'implantation. Les taches des images (a) et (d) sont visiblement moins brillantes que celles des images (c) et (f). En moyenne, la hauteur des cloques augmente lorsque l'énergie d'implantation diminue c'est à-dire lorsque les fissures associées sont situées plus près de la surface. De plus, elle augmente aussi quand la dose est doublée. Les images MEB et AFM des mêmes régions des échantillons montrent sans ambiguïté la relation directe entre le diamètre des cavités de cloques et la hauteur des cloques. A partir de l'analyse des images MEB et AFM, nous avons tracé sur la Figure III-6 les hauteurs des cloques (AFM) en fonction des diamètres des cavités des cloques (MEB).

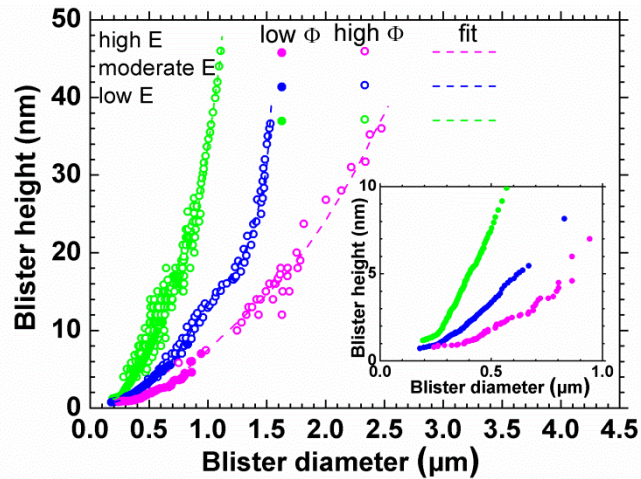


Figure III-6 : Hauteur des cloques en fonction du diamètre de cavité de cloque pour une haute énergie (symboles violets), une énergie moyenne (symboles bleus) et une basse énergie (symboles verts) d'implantation. Les symboles pleins et ouverts correspondent respectivement à des échantillons implantés avec des faibles et fortes doses. Les lignes en pointillées sont des ajustements des données expérimentales par des fonctions polynomiales. En insert, une vue agrandie des données correspondant aux faibles doses.

Ce graphe montre qu'il existe une corrélation biunivoque entre le diamètre d'une cavité de cloque et leur hauteur (voir les lignes en pointillées qui sont des ajustements des données expérimentales par des fonctions polynomiales). Plus le diamètre de la cavité de cloque est large, plus la hauteur de la cloque correspondante est élevée. Cette relation ne dépend que de l'énergie d'implantation (et non de la dose implantée) et donc de la position en profondeur de la cavité de cloque. Une cavité de cloque d'un diamètre donné engendre une cloque dont la hauteur sera d'autant plus grande que la cavité sera localisée près de la surface.

#### III.4 SIMULATION PAR ELEMENTS FINIS

La technique de simulation par éléments finis (FEM) a été utilisée pour déduire la pression de gaz à l'intérieur d'une cavité de cloque d'un diamètre donné (provenant d'une fissure située à une certaine profondeur) à partir de la hauteur de la cloque mesurée expérimentalement en utilisant l'approche proposée dans [12-14]. Une fissure est le résultat de la coalescence mécanique de groupes de platelets qui sont suffisamment proches les uns des autres et qui peuvent être distribués à des profondeurs légèrement différentes. La rugosité des surfaces internes de la fissure qui en résulte est en fait négligeable par rapport à son diamètre et par rapport à la distance à la surface de la plaque. Une microfissure peut donc être considérée

comme définie sur un seul plan. Dans notre modèle, une fissure est d'abord décrite comme une cavité de forme sphéroïdale aplatie caractérisée par un axe majeur et un axe mineur (Fig. III-7 (a)). La longueur de l'axe vertical  $b$  est égale à l'épaisseur de la fissure tandis que la longueur du grand axe (horizontal)  $a$  correspond à son diamètre. Dans ce modèle, nous avons considéré que la couche d'oxyde est relaxée. En réalité, puisqu'elle résulte d'une oxydation, elle est en contrainte compressive. Nous montrons en annexe que l'absence de prise en compte de la contrainte dans la couche d'oxyde dans nos modèles FEM a eu peu d'influence sur les résultats obtenus dans ce travail.

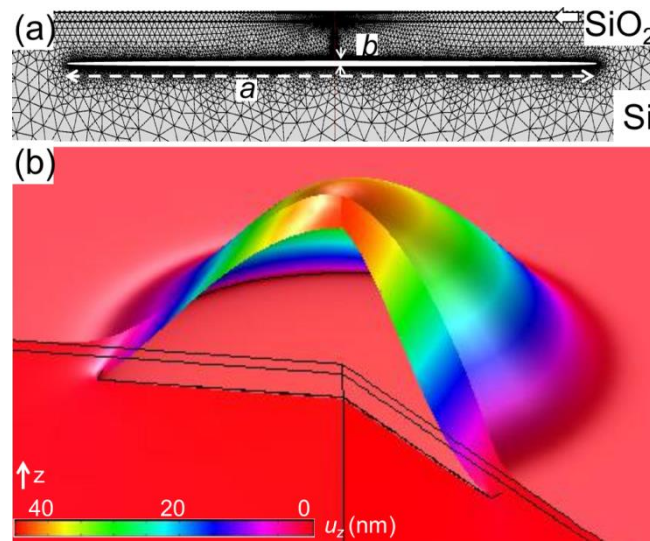


Figure III-7 : Modélisation par FEM (système de coordonnées cylindrique) d'une cavité de cloque soumise à une pression interne de gaz de 0,12 GPa et formée à partir d'une fissure aplatie sphéroïdale ayant un diamètre de  $1.1\mu\text{m}$ , une épaisseur de  $1\text{ nm}$ , située à une distance de  $60\text{ nm}$  de la surface de la plaque. (a) Configuration initiale de la cavité de fissure avec un grand axe  $a$  et un petit axe  $b$ . (b) Champ du déplacement  $u_z$  calculé dans la direction perpendiculaire à la surface de la plaque. La dimension verticale  $a$  a été grossie d'un facteur 5 pour une meilleure visualisation.

La fissure a été enfouie dans un substrat Si (001) semi-infini recouvert par une couche d'oxyde d'épaisseur  $25\text{ nm}$  et située à une profondeur  $h$  de la surface de la plaque.

La surface de la plaque a été initialement mise sans contrainte dans la direction verticale et libre de se déplacer dans toutes les directions. Le substrat a été rigidifié à sa partie. Les "murs" verticaux limitant le substrat ont été autorisés à se déplacer verticalement et la cavité de cloque a été fixée à une distance symétrique et très loin des murs pour ne pas affecter les champs de déplacement et de déformation calculée. Les conditions aux limites de la surface

interne de la fissure ont été ajustées de sorte qu'une valeur de pression pré-choisie à l'intérieur de la cavité de cloque formée à partir de la fissure soit obtenue après la relaxation élastique. Des cartes 3D des champs de déplacement verticaux induits par de telles cavités de cloques peuvent ensuite être tracées (Fig. III-7(b)). Notons que le diamètre d'une fissure et de la cavité de cloque qui en est issue sont les mêmes mais la forme passe d'une cavité de fissure à une cavité de cloque dont le volume interne augmente à travers l'augmentation asymétrique de la longueur de son petit axe. Le demi petit axe inférieur reste inchangé tandis que le demi petit axe supérieur prend la dimension de la hauteur de cloque.

Ainsi, pour un diamètre et une profondeur donnée de fissure, et pour une hauteur donnée de cloque issue de la fissure, nous pouvons calculer le volume de la cavité de cloque et déduire la pression interne du gaz qui remplit la cavité à partir de la méthode FEM.

### III.5 DISCUSSION

Nous avons montré expérimentalement que pour une profondeur donnée de fissure, la hauteur de la cloque qu'elle engendre est seulement fonction du diamètre de la fissure (Fig. III-6). A partir de la relation entre les hauteurs de cloques et les diamètres des cavités de cloques (fissures) déduites de l'expérience (ligne en pointillés, Fig. III-6), nous pouvons déduire la pression à l'intérieur de chaque cavité de cloque en utilisant la simulation FEM (Fig. IV-7b). Nous avons tracé sur la Figure III-8 les variations de la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque en fonction de son diamètre, pour les différentes conditions expérimentales d'énergies et doses que nous avons explorées dans cette étude.

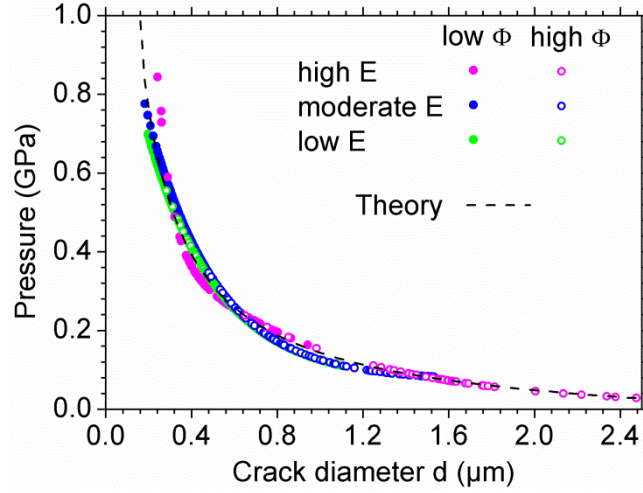


Figure III-8 : Pression à l'intérieur d'une cavité de cloque en fonction de son diamètre déduite de la simulation FEM en utilisant la relation biunivoque entre la hauteur de la cloque et le diamètre de cavité de cloque obtenue expérimentalement (Fig. IV-6, ligne en pointillés). Compilation des résultats correspondant à une haute (symboles violets), moyenne (symboles bleus) et basse (symboles verts) énergie d'implantation pour une faible dose (cercle rempli) et une forte dose (cercle vide). La relation théorique entre la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque et son diamètre est représentée par la courbe noire en pointillés.

Cette figure montre de manière surprenante que la pression du gaz à l'intérieur d'une cavité de cloque ne dépend ni de sa position ni de la dose implantée mais seulement de son diamètre. Bien que les cloques provenant de fissures de même diamètre, situées à des profondeurs différentes développent des volumes différents, la pression et, par conséquent, la concentration de gaz à l'intérieur de ces cavités sont identiques. Ce résultat peut être extrapolé pour des positions de cavités de cloques très profondes. A ces positions, des cavités de cloques conservent la forme sphéroïdale aplatie d'une fissure qu'elles ont au moment où elles se forment par coalescence des platelets.

De telles fissures ont une structure et des caractéristiques similaires aux platelets et la pression à l'intérieur de leur cavité peut être analytiquement reliée au champ de déformation qu'elle génère dans la matrice environnante par l'introduction d'un vecteur de Burgers effectif ou pseudo vecteur de Burgers [13] comme cela est couramment fait pour les platelets:

$$P(d) = \frac{\mu b}{\pi(1-\nu)(d/2)} (\ln(24(d/2)/b) - 1), \quad (\text{III-1})$$

où  $b$  est le pseudo- vecteur de Burgers d'une fissure de diamètre  $d$ ,  $\mu = 70.71$  GPa correspond au module de cisaillement du silicium et  $\nu=0.2335$  est le coefficient de Poisson du silicium.

Par conséquent, la pression dans une cavité de cloque de diamètre donné, située à n'importe quelle profondeur, peut être très bien décrite par l'équation (III-1) à condition de connaître le vecteur de Burgers d'une fissure de même diamètre. L'amplitude du vecteur de Burgers de cette fissure, remplie par un mélange de gaz, devrait être différente de celle d'une platelet, remplie d'un gaz d'H<sub>2</sub> seul, qui est estimée à 1.4 Å dans la référence [15], à 3 Å dans la référence [16] et à 6 Å dans la référence [17]. Une platelet d'hydrogène est typiquement soumise à une pression de 10 GPa à 20 GPa [16, 17]. Dans cette gamme de pression, la concentration de gaz dans une platelet et donc son vecteur de Burgers sont quasi-indépendants de la pression et du diamètre des platelets [17]. Les pressions à l'intérieur de cavités des cloques que nous observons sont beaucoup plus petites. En effet, la pression à l'intérieur de petite cavité de cloques est importante, environ 0.85 GPa pour une cavité de cloque d'environ 0.2 µm de diamètre, et elle diminue lorsque son diamètre augmente jusqu'à 0.03 GPa pour la grande cavité de cloque d'environ 2.5 µm de diamètre (Fig. III-8). Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que lorsque la pression diminue, à savoir lorsque le diamètre d'une cavité de cloque augmente, le vecteur de Burgers de la fissure associée diminue.

Pour cette raison, nous avons ajusté les valeurs de vecteur de Burgers en fonction du diamètre des fissures par la relation  $b(d) = (3.5 - d)10^{-4}$  (où  $d$  et  $b(d)$  sont exprimés en µm) en remplaçant  $P(d)$  dans l'équation (III-1) par sa valeur moyenne, pour chaque diamètre, obtenue à partir des différentes conditions expérimentales (Fig. III-8). À température ambiante, le vecteur de Burgers pour de petites cavités de cloques peut être assez élevé et atteindre 3.3 Å pour une cavité de cloque d'environ 0.2 µm de diamètre, et diminuer jusqu'à 1 Å lorsque son diamètre augmente pour de grandes cavités de cloques d'environ 2.5 µm de diamètre. De telles variations du vecteur de Burgers effectif reflètent la diminution de la concentration de gaz lorsque le diamètre de la cavité de cloque augmente.

Finalement, la pression dans une cavité de cloque de diamètre donné, située à n'importe quelle profondeur, peut être décrite par l'équation

$$P(d) = \frac{\mu(3.5 - d)10^{-4}}{\pi(1 - \nu)(d/2)} \left( \ln(24(d/2)/((3.5 - d)10^{-4})) - 1 \right), \quad (\text{III-2})$$

où  $d$  est exprimé en µm (Fig. III-8, noir pointillé).

Les cloques étant remplies par de l'hélium et/ou des molécules d'H<sub>2</sub>, il est tentant d'estimer la concentration des molécules qu'elles contiennent à partir de leur pression interne. Compte



tenu de la gamme de pressions trouvée dans les cavités de cloques, la loi des gaz parfait,  $c = P/kT$  (où  $c$  représente la concentration de molécule,  $P$  est la pression,  $k$  correspond à la constante de Boltzmann et  $T$  est la température), n'est bien sûr pas valable. Au lieu de cela, nous avons utilisé les données expérimentales rapportées dans les travaux [18] et [19] (obtenus à température ambiante) reliant la concentration des molécules  $C_{He}$  et  $C_{H_2}$  à la pression du gaz (Fig. III-9).

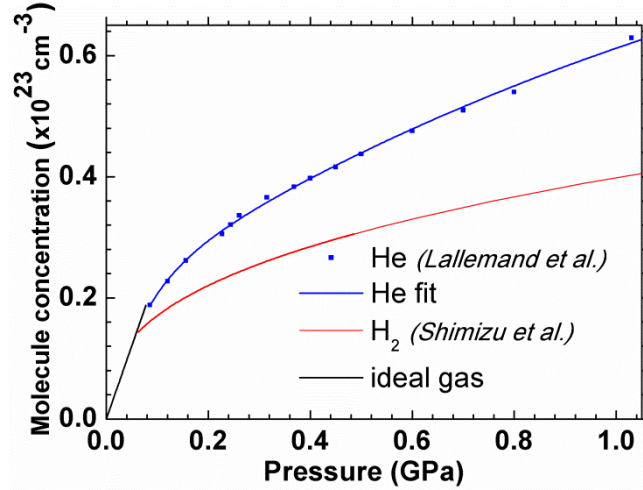


Figure III-9 : Relation entre la concentration de molécules He (symboles bleus) et H<sub>2</sub> (ligne rouge) et la pression du gaz, mesurée à température ambiante (à partir de [18] et [19]). La ligne noire illustre cette relation pour un gaz parfait.

Ce graphique montre qu'à haute pression et pour une concentration donnée, les molécules d'hydrogène sont plus efficaces que les atomes d'He pour générer une pression. Une pression donnée (haute) peut être obtenue soit par une concentration minimale des molécules d'hydrogène, soit par une concentration maximale d'atomes d'He ou par une concentration intermédiaire d'un mélange de deux gaz.

La concentration totale de molécules  $C_{HeH_2}(P_i(d_i)) = xC_{He}(P_i(d_i)) + (1-x)C_{H_2}(P_i(d_i))$  contenues dans une cloque "i" de diamètre  $d_i$  et le volume  $V_i$  peut être obtenue en combinant les données de la Fig. III-8 et Fig. III-9, à condition que les fractions molaires respectives  $x$  et  $(1-x)$  des deux gaz soient connues.

La densité surfacique de molécules, c'est-à-dire le nombre de molécules contenues dans les cloques existantes dans une surface  $S$ , est donnée par

$$\rho_{HeH_2} = \sum_i C_{HeH_2}(P_i(d_i))V_i/S, \quad (III-3)$$

avec  $\rho_{HeH_2} = x\rho_{He} + (1-x)\rho_{H_2}$ .

Dans la Figure III-10, nous avons tracé la densité surfacique de molécules qui seraient nécessaires pour pressuriser les cloques observées en utilisant exclusivement des molécules d'He ou d'H<sub>2</sub> et ce pour les trois positions des cavités de cloques étudiées dans cette expérience. La densité nécessaire pour générer les mêmes cloques, dans le cas d'un mélange quelconque de ces deux gaz, se situeraient entre ces deux limites extrêmes.

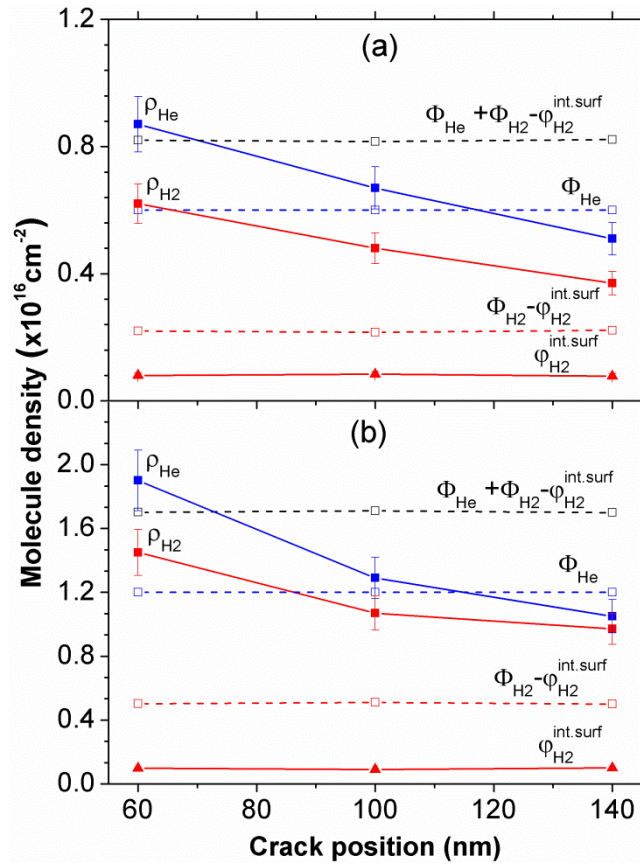


Figure III-10 : Densité de molécules qui pressurise les cavités de cloques en fonction de la position en profondeur des cavités de cloques (énergie d'implantation) pour une faible (a) et une forte (b) dose. Les carrés pleins bleus et rouges correspondent aux limites supérieures et inférieures de la densité moléculaire d'un mélange d'He et d'H<sub>2</sub>,  $\rho_{HeH_2}$  calculé pour  $x = 1$  ( $\rho_{He}$ ) et  $x = 0$  ( $\rho_{H_2}$ ) respectivement qui serait nécessaire pour former les cavités de cloques. Les triangles pleins rouges correspondent à la densité de molécules d'H<sub>2</sub> qui passive les surfaces internes des cavités de cloques. Les symboles ouverts correspondent aux densités



*d'hélium et/ou de molécule d'H<sub>2</sub> disponibles à partir des doses implantées pour pressuriser les cavités de cloques.*

À ce stade, il faut comparer ces densités surfaciques aux doses implantées (cf. Fig. III-10 carrés bleus pour l'He). D'après ce graphique, il est déjà évident que les cloques formées par des implantations à basse et moyenne énergie, à des profondeurs de 60 nm et 100 nm, ne peuvent pas être mises sous pression par les molécules d'He seuls puisque les doses implantées sont plus petites que les densités surfaciques des molécules d'He nécessaires pour former les cloques observées.

Pour l'hydrogène, la situation est plus complexe. Les cavités de cloques et leurs précurseurs (les platelets) étant exactement situés à la profondeur où la concentration d'hydrogène implantée était maximale, et non sur le profil initial d'He implanté indique que les atomes d'H ou les molécules sont très probablement impliqués dans la formation des cavités de cloques et donc qu'ils sont présents dans ces cavités.

En fait, il est connu que les platelets et les fissures offrent une grande surface interne (001) avec de grandes concentrations de liaisons pendantes que les atomes d'hydrogène passivent, minimisant ainsi leur énergie [20]. La densité des liaisons pendantes fournies par ces plans (001) est égale à  $\gamma = 4/a_{Si}^2$  où  $a_{Si}$  est le paramètre de maille du silicium. Chaque liaison pendante est passivée par un atome d'hydrogène. Ainsi, le nombre total de molécules d'H<sub>2</sub> par surface utilisée pour passiver les surfaces internes des cavités de cloques trouvées dans la zone  $S$  est donné par :

$$\phi_{H_2}^{int.surf} = \sum_i \frac{\gamma S_i}{2S} \cong \sum_i \frac{\pi d_i^2}{a_{Si}^2 S}. \quad (III-4)$$

Les valeurs  $\phi_{H_2}^{int.surf}$  sont représentées à la Fig. III-10 (triangles rouges solides) pour les échantillons de basse, moyenne et haute énergie d'implantation. Ces valeurs, proportionnelles à la fraction de la surface occupée par les cavités des cloques (Fig. III-4 (b)), sont quasi-indépendantes de l'énergie d'implantation et égales à environ  $0.08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et  $0.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  après implantation à basse et haute dose.

Ainsi, le reste de la dose d'hydrogène  $\Phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf}$  ( $\Phi_{H_2} = \Phi_H / 2$ ), qui représente plus de 80% de  $\Phi_H$ , est disponible pour pressuriser les cavités de cloques. Ces valeurs sont également représentées à la Fig. III-10 (carrés rouges vides). Enfin, la densité totale des atomes d'hélium et des molécules d'H<sub>2</sub> disponibles pour pressuriser les cavités de cloques est

$\Phi_{He} + \Phi_{H_2} - \varphi_{H_2}^{int.surf}$  et ces valeurs sont tracées sur la Fig. IV-10 pour les échantillons implantés à basse et forte dose (carrés ouverts noirs).

Nous considérons d'abord les résultats associés aux échantillons implantés à basse énergie (position de cavité de cloque à 60 nm). Les valeurs de  $\Phi_{H_2} - \varphi_{H_2}^{int.surf}$  sont beaucoup plus petits que  $\rho_{H_2}$  pour les deux échantillons implantés à faible et forte dose (Fig. III-10, carrés solides rouges). En d'autres termes, il n'y a pas suffisamment de molécule d'hydrogène disponible pour pressuriser les cavités de cloques observées. Depuis que nous avons montré qu'ils ne peuvent pas être générés par des molécules d'He, les cavités de cloques réelles sont nécessairement pressurisées par un mélange de molécules d'H<sub>2</sub> et d'He.

D'une manière plus générale, la densité des atomes d'He,  $\varphi_{He}$  et des molécules H<sub>2</sub>,  $\varphi_{H_2}$  contenues à l'intérieur des cavités de cloques formées à une profondeur de 60 nm doit satisfaire aux conditions,

$$\begin{cases} \varphi_{He} + \varphi_{H_2} = x\rho_{He} + (1-x)\rho_{H_2}, \\ x = \frac{\varphi_{He}}{\varphi_{He} + \varphi_{H_2}}, \end{cases} \quad (III-5)$$

ce qui donne  $\varphi_{He} = 1/2 \left( \rho_{He} - 2\varphi_{H_2} \pm \sqrt{\rho_{He}^2 + 4\varphi_{H_2}(\rho_{H_2} - \rho_{He})} \right)$ . En tenant en compte que  $\varphi_{He} \leq \Phi_{He}, \varphi_{H_2} \leq \Phi_{H_2} - \varphi_{H_2}^{int.surf}$  et en remplaçant  $\rho_{He}$  et  $\rho_{H_2}$  dans l'équation (III-5) par leurs vraies valeurs (Fig. III-10), nous obtenons  $\varphi_{He} \cong \Phi_{He}, \varphi_{H_2} \cong \Phi_{H_2} - \varphi_{H_2}^{int.surf}$  et  $x \cong 0.7$ .

Ainsi, nous démontrons que tous les ions d'hélium et d'hydrogène implantés à basse énergie sont contenus dans les populations des cavités de cloques formées par cette implantation. Ceci est un résultat important qui nous montre que depuis la précipitation des deux gaz sous la forme des complexes jusqu'à leur transformation en platelets puis en fissures et cavités de cloques, l'évolution thermique est conservative et donc que la proximité de l'interface Si/SiO<sub>2</sub> et de la surface de la plaque ne favorisent pas l'exo-diffusion des gaz implantés.

Une augmentation de l'énergie d'implantation induit une diminution de  $\rho_{HeH_2}$  quelle que soit la valeur de x (cf. Fig. III-10). Ainsi, les populations de cavité de cloques formées à 100 nm et 140 nm de la surface de la plaque devraient contenir une plus petite densité d'He et de molécules d'H<sub>2</sub> par rapport à la dose totale disponible. En utilisant une approche similaire à celle appliquée ci-dessus pour le cas d'échantillon implanté à basse énergie, nous pouvons estimer le domaine de valeurs de densités surfaciques d'He et de molécule d'H<sub>2</sub> qui

contribuent à la pressurisation des cavités de cloques observées (Tableau III-2, les valeurs limites sont indiquées entre parenthèses).

	Basse énergie		Moyenne énergie		Haute énergie	
Densité moléculaire ( $\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )	$\varphi_{\text{He}}$	$\varphi_{\text{H}_2}$	$\varphi_{\text{He}}$	$\varphi_{\text{H}_2}$	$\varphi_{\text{He}}$	$\varphi_{\text{H}_2}$
Faible dose ( $0.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )	<b>0.6</b>	<b>0.2</b>	(0.6-0.4) <b>0.4</b>	(0.1-0.2) <b>0.2</b>	(0.5-0.2) <b>0.3</b>	(0-0.2) <b>0.1</b>
Forte dose ( $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )	<b>1.2</b>	<b>0.5</b>	(1.2-0.7) <b>0.9</b>	(0.1-0.5) <b>0.4</b>	(1.1-0.5) <b>0.7</b>	(0-0.5) <b>0.3</b>

*Tableau III-2 : Densités surfaciques d'atomes d'He et de molécules d'H<sub>2</sub> contenues dans les populations de cavités des cloques.*

Quelles que soient les conditions d'implantation étudiées dans ce travail, l'hélium diffuse toujours vers l'hydrogène et participe à la formation de platelets et des cavités de cloques localisées au niveau du pic d'H. Ainsi, dans cette région, le rapport des concentrations d'He et d'H est toujours égal à 1 indépendamment des conditions d'implantation. Gardant à l'esprit que la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque est indépendante de sa position en profondeur et de la dose implantée (Fig. III-8), toutes les cavités de cloques sont probablement sous pression en utilisant le même mélange de gaz, et ce quel que soit les conditions d'implantation. Autrement, il faudrait admettre qu'il y a une distribution inhomogène, latérale et /ou en profondeur, des ions d'H<sup>+</sup> et d'He<sup>+</sup> après l'implantation, ce qui est très peu probable. Étant donné que pour l'échantillon à basse énergie d'implantation, nous trouvons explicitement ce rapport de mélange  $x \cong 0.7$ , on peut estimer les densités surfaciques de molécules d'H<sub>2</sub> et d'He contenues dans les populations de cavités des cloques observées après moyenne et haute énergie d'implantation. Ces estimations sont indiquées en gras dans le Tableau III-2 et entreraient dans les intervalles proposés précédemment dans ce paragraphe. Plus généralement, ces données montrent que l'augmentation d'énergie d'implantation, induit une diminution des densités surfaciques d'atomes d'hélium et de molécules d'hydrogène sous pression dans les cavités des cloques observées.

Enfin, nous estimons les proportions des doses implantées que l'on trouve dans les différentes populations des cavités de cloques,  $\varphi_{\text{He}}/\Phi_{\text{He}}$  pour les atomes d'hélium  $2(\varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{H}_2}^{\text{int.surf}})/\Phi_{\text{H}}$  pour les d'atomes d'hydrogène (Tableau III-3).

	basse énergie		moyenne énergie		haute énergie	
$\varphi/\Phi$ (%)	He	H	He	H	He	H
faible dose	100	100	70	95	50	59
forte dose	100	100	75	82	58	67

*Tableau III-3 : Proportions de doses implantées d'He et d'H contenus dans les populations de cavités de cloques.*

Ces résultats montrent que lorsque l'énergie d'implantation augmente, les proportions des doses d'He<sup>+</sup> et d'H<sup>+</sup> implantées finalement trouvées dans les cavités de cloques diminuent. Cette proportion de dose est de 100% pour une basse énergie d'implantation, et elle diminue jusqu'à  $(60 \pm 10)\%$  pour la haute énergie d'implantation.

L'évolution thermique des platelets et des fissures a été prouvée être conservative (pas de pertes d'H ou He) dans les échantillons implantés à proximité de la surface (60 nm de profondeur des fissures). Ces évolutions doivent également être conservatives lorsque les fissures sont situées plus en profondeur. Ainsi, le reste de la dose d'He<sup>+</sup> et d'H<sup>+</sup> implantée doit être dans des "précipités" autres que les cavités de cloques, c'est-à-dire dans les platelets. Nous avons en effet constaté que lorsque l'on augmente l'énergie d'implantation la distribution spatiale de la population des platelets est élargie. Les fissures sont formées dans une couche relativement mince par suite de la coalescence mécanique des platelets qui sont distribuées à cette profondeur. Lorsque les platelets sont dispersés par rapport à cette couche, beaucoup d'entre eux, situés à l'extérieur de cette couche, ne participent pas à la formation des fissures et donc des cavités de cloques. C'est ce que nous avons mis en évidence par TEM dans la Fig. III-2 après implantation d'énergie modérée et élevée.

### III.6 CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les fissures et les cloques qui se forment suite à la co-implantation d'He et d'H à basse énergie dans des conditions proches de celles utilisées dans la technologie Smart Cut<sup>TM</sup>. Nous avons montré que des cloques sont formées à cause de la déformation élastique du cristal de Si à proximité de la surface libre de la plaque. Au cours du recuit, tous les atomes d'hélium diffusent vers la région implantée avec des ions H<sup>+</sup> et participent à la formation et à la pressurisation de platelets et de microcavité de cloques. Pour

une position en profondeur de fissure, la hauteur de la cloque qu'elle génère dépend uniquement de son diamètre. Nous avons modélisé par éléments finis (FEM) les caractéristiques des cavités de cloques puis nous avons utilisé ce modèle pour déduire la pression du gaz dans une cavité de cloque à partir de sa hauteur. De là, nous avons pu démontrer que la pression dans une cavité de cloque ne dépend que de son diamètre et non pas des conditions expérimentales (énergie, dose). Nous avons démontré que la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque située à proximité de la surface de la plaque peut être analytiquement calculée comme étant la pression à l'intérieur d'une fissure, enfouie dans un milieu infini, de même diamètre et contenant la même concentration de gaz.

En comparant les densités de gaz nécessaires pour pressuriser les cavités de cloques observées avec les doses implantées, nous avons montré que les cavités de cloques ne peuvent pas être pressurisées par des molécules d' $H_2$  ou d'He seules mais par un mélange de gaz. Nous avons évalué le rapport He/  $H_2$  à l'intérieur des cavités de cloques et trouvé que ce mélange est constitué d'environ 70% d'He et 30% de molécules d' $H_2$ , en prenant en compte qu'une partie de l'hydrogène est utilisé pour passiver les surfaces internes des cavités de cloques.

En outre, après l'implantation à basse énergie et contrairement à ce qui a été proposé dans l'état de l'art, tous les atomes de gaz implantés sont rassemblés dans les cavités de cloques, ce qui met en évidence l'absence d'exo-diffusion même lorsque les fissures sont situées très près (60 nm) de la surface de la plaque et/ou de l'interface de  $SiO_2/Si$ . Lorsque l'énergie d'implantation augmente, les platelets, à partir desquels les fissures se forment, deviennent plus largement distribués et beaucoup d'entre eux ne participent pas à la formation des cavités de cloques ce qui conduit à une diminution de la proportion de la dose qui contribue à la pressurisation des cavités de cloques. Ainsi, l'échec de la technologie Smart Cut <sup>TM</sup> conventionnelle à des énergies basses et très basses ne peut pas être attribué à l'exo-diffusion des gaz implantés au voisinage de la surface de la plaque. Des explications alternatives de cet échec doivent être étudiées.

**REFERENCES**

- [1] Nobuyuki Sugii, *Microelectronic Engineering* 132, 226-235 (2015).
- [2] C. Qian, B. Terreault, *J. Appl. Phys.* 90, 5152 (2001).
- [3] O. Moutanabbir, B. Terreault, *Appl. Phys. Lett.* 86, 051906 (2005).
- [4] N. Cherkashin, F.-X. Darras, P. Pochet, S. Reboh, N. Ratel-Ramond, A. Claverie, *Acta Materialia* 99, 187-195 (2015).
- [5] O. Moutanabbir, B. Terreault, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. J. Simpson, *Phys. Rev. B* 75, 075201 (2007).
- [6] A. Agarwal, T. E. Haynes, V. C. Venezia, O. W. Holland, D. J. Eaglesham, *Appl. Phys. Lett.* 72 (9), 1086 (1998).
- [7] J.-D. Penot, D. Massy, F. Rieutord, F. Mazen, S. Reboh, F. Madeira, L. Capello, D. Landru, O. Kononchuk, *J. of Appl. Phys.* 114, 123513 (2013).
- [8] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, *NIMB* 262, 24 (2007).
- [9] N. Cherkashin, A. Claverie, Characterization of process-induced defects, in: A. Claverie (ed.), *TEM in Micro-nanoelectronics*, Chapter, WILEY, ISBN: 9781848213678, 165-193 (2012).
- [10] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM computer code <http://www.srim.org>.
- [11] N. Daix, "Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium", thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse (2009).
- [12] N. Enomoto, S. Muto, T. Tanabe, J. W. Davis, A.A. Haasz, *J. of Nucl. Mater.* 385, 606–614 (2009).
- [13] G. Parry, C. Coupeau, E. Dion, M.-L. David, J. Colin, and J. Grilhé, *J. of Appl. Phys.* 110, 114903 (2011).
- [14] C. Coupeau, G. Parry, J. Colin, M.-L. David, J. Labanowski, and J. Grilhé, *Appl. Phys. Lett.* 103, 031908 (2013).
- [15] F-X. Darras, "Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène", thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse (2015).
- [16] S. Muto, S. Takeda, M. Hirata, *Phil. Mag. A*, 72(4), 1057–1074 (1995).
- [17] J. Grisolia, G. Ben Assayag, B. de Mauduit, A. Claverie, R.E. Kroon, J.H. Neethling, *MRS Proceedings* 681, I3.2 (2001).
- [18] M. Lallemand and D. Vidal, *J. of Chem. Phys.* 66, 4776 (1977).
- [19] H. Shimizu, E.M. Brody, H. K. Mao, P. M. Bell, *Phys. Rev. Lett.* 47, 128 (1981).
- [20] C. G. Van De Walle, R. Street, *Phys. Rev. B* 51(16), 10615 (1995).

**Chapitre IV : Influence de l'ordre d'implantation sur le type et l'évolution thermique des défauts résultants d'une co-implantation He-H. Rôle du dommage**

Ce chapitre est dédié à l'étude du rôle du dommage ionique, c'est-à-dire des défauts résultants d'une co-implantation d'He et d'H, sur la formation et l'évolution thermique de la microstructure du silicium implanté. On s'intéressera de plus à l'influence de l'ordre d'implantation sur cette microstructure. Nous nous restreignons ici au cas où l'He est implanté plus profond que l'H.

Dans une première partie, nous étudierons la microstructure du cristal implanté à température ambiante et non recuit. Nous montrons que la distribution en profondeur de l'hydrogène n'est pas affectée par la co-implantation d'hélium, que celle-ci soit effectuée avant ou après l'implantation d'hydrogène. Par contre, la répartition de cet hydrogène au sein des différents complexes hydrogénés formés dépend bien de l'ordre selon lequel hydrogène et hélium sont implantés. De même, les distributions en profondeur de l'He implanté dépendent de l'ordre d'implantation et sont différentes de celle obtenue lorsque l'He est implanté seul.

Dans une deuxième partie de ce chapitre, nous étudierons la microstructure du cristal implanté et recuit à basse température et pendant des temps très courts. Nous montrerons qu'après de tels recuits, les atomes d'He diffusent vers le profil d'hydrogène et que ces atomes d'hydrogène se retrouvent en même proportions dans les différents complexes multi-hydrogénés détectés quel que soit l'ordre d'implantation. Cependant, l'ordre d'implantation affecte les caractéristiques des populations de platelets observées.

Dans une troisième partie, nous étudierons la microstructure du cristal implanté et recuit à plus haute température et pendant des temps plus longs. Nous montrerons que l'He a alors tendance à se confiner au cœur d'une couche fine. Cependant, l'implantation de l'He en premier permet seul l'apparition de micro-fissures alors que l'implantation d'H en premier ne permet la formation que de nano-fissures et de nano-bulles d'He.

À la fin de ce chapitre, nous discuterons les résultats obtenus, en insistant sur le rôle du dommage (I, V), sur la répartition de l'H et de l'He parmi les différents complexes hydrogénés, puis sur la formation de micro ou nano-fissures et de bulles d'hélium.

#### IV.1 INTRODUCTION

L'implantation d'hydrogène à forte dose est utilisée dans le procédé Smart Cut afin de transférer des couches de silicium assez épaisses ( $>200$  nm) sur un autre substrat [1]. La distribution en profondeur des atomes d'H après implantation et des platelets formés lors de recuits est alors assez large [2, 3] et donc la rugosité de la couche transférée est toujours assez forte, ce qui rend difficile et cher la fabrication de couches ultrafines ( $<20$  nm) par polissage.



Il est établi que la co-implantation d'H et d'He permet d'obtenir la fracture du silicium pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté seul [4-8]. L'hypothèse généralement admise est que l'hélium sur-pressurise les platelets d'hydrogène résultant de la précipitation de l'hydrogène, ce qui favoriserait leur coalescence mécanique et la formation rapide de microfissures.

Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de cette « amélioration » restent à ce jour largement incompris. De plus, de nombreux résultats et conclusions semblent contradictoires et les interprétations sont donc sujettes à controverses.

Certains chercheurs montrent par exemple que la fracture du silicium n'est possible que lorsque l'hydrogène est implanté en premier [4, 5] alors que d'autres semblent montrer le contraire [7-9]. De fait, ces travaux diffèrent souvent de par les énergies d'implantation utilisées. Selon les cas, la distribution en profondeur de l'hélium coïncide plus ou moins avec celle de l'hydrogène [4, 7], alors qu'elle est quelquefois notablement placée plus en profondeur [4, 6-11]. Ainsi, on peut conclure que cette apparente influence de l'ordre d'implantation pourrait bien n'être reliée qu'au positionnement relatif des implants d'hydrogène et d'hélium.

D'autre part, les doses respectives implantées ont aussi une influence sur l'efficacité de la fracture. Aux énergies d'implantation usuellement utilisées dans l'industrie et dans la plupart des études rapportées dans la littérature (20-60 keV), la dose minimale permettant la fracture de la couche est obtenue lorsque les doses sont égales (typiquement de  $1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>). Toute réduction de l'une de ces doses doit être compensée par une augmentation plus grande de l'autre [4, 5]. Lorsque des énergies plus faibles sont utilisées, l'obtention de la fracture requiert une augmentation de la dose d'H, augmentant d'autant la dose totale à implanter. [8, 12].

O. Moutanabbir et B. Terreault [7, 8], puis N. Daix [9] ont essayé de comprendre les raisons de ces phénomènes. Ils ont en particulier montré que, lorsque l'implantation d'He était effectuée à plus grande profondeur et après celle d'H, c'est-à-dire lorsque les ions hélium passait « à travers » du profil d'H, une partie des complexes hydrogénés, notamment ceux identifiés comme étant les précurseurs des platelets, présents dès après l'implantation d'H, étaient détruits par l'implantation d'He (observations FTIR et Raman). Cependant, N. Daix [9] a montré que les populations de platelets observées après un recuit court avaient les mêmes caractéristiques quel que soit l'ordre d'implantation, ce qui semble en contradiction avec l'hypothèse émise.

C'est dans ce contexte que nous étudierons dans la suite l'effet de l'ordre d'implantation, He puis H (He first) ou H puis He (H first), sur la formation de défauts et l'évolution de la microstructure du cristal en cours de recuit. Nous avons choisi les énergies d'implantation d'He et d'H de façon à ce que le maximum de la distribution en profondeur de la concentration d'He soit localisé 50 nm plus profond que le pic d'H, lorsqu'il est implanté seul. Dans ces conditions, la distribution du dommage (paires de Frenkel) généré par l'implantation d'He recouvre la distribution d'H. Nous souhaitons ensuite comparer les microstructures résultant des deux ordres d'implantation après des recuits de faible et fort bilans thermiques. Ces microstructures seront de plus comparées à celles résultant de l'implantation d'H seul.

Pour cela, nous comparerons les distributions en profondeur de l'He et de l'H, les distributions des atomes d'H au sein des complexes hydrogénés formés, les déformations générées dans le cristal et, finalement, les caractéristiques des « défauts étendus » micro ou nanométriques obtenus après recuit. Enfin, nous discuterons nos résultats et proposerons un « scénario », un enchainement de phénomènes physiques, permettant d'expliquer l'ensemble des observations rapportées dans ce travail et dans la littérature.

## IV.2 DETAILS EXPERIMENTAUX

Une plaque de silicium (001) recouverte d'un oxyde thermique de 25 nm d'épaisseur a été découpée en morceaux eux-mêmes implantés à température ambiante soit, 1) avec des ions H<sup>+</sup> seul à 6 keV, 2) avec des ions d'He à 12 keV et des ions d'H à 6 keV selon les deux ordres d'implantation possibles, comme indiqué dans le Tableau IV-1.

	Dose (x 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> )	Energie (kev)	H seul	H en premier	He en premier
He	7	12		X	X
H	6	6	X	X	X
Recuit 350°C, 3 min				X	X
Recuit 412°C, 60 min				X	X

*Tableau IV-1 : Caractéristiques des échantillons étudiés*

Les doses voisines choisies ainsi que les énergies sélectionnées sont telles que les valeurs des concentrations maximales d'H et d'He ainsi que leurs positions respectives sont assez voisines de celles utilisées dans le procédé Smart Cut, à la différence près que nous explorons ici des énergies d'implantation plus faibles (typiquement entre 30 et 50 keV pour le procédé industriel). Comme dans le procédé Smart Cut, le pic d'He est plus profond et localisé à une distance d'environ de 50 nm du pic d'H (voir la Figure IV-1).

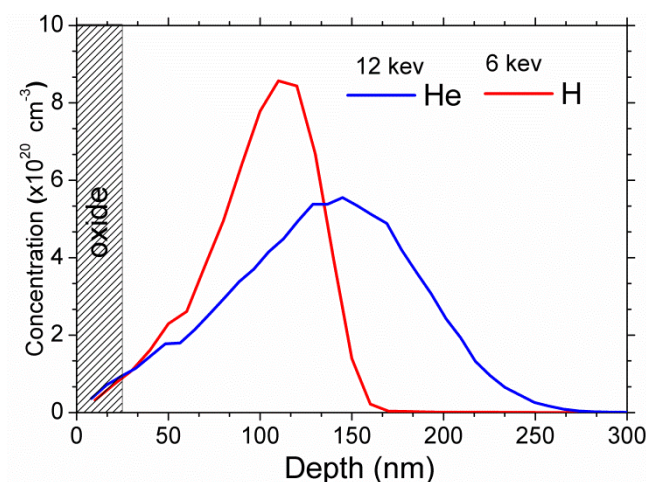


Figure IV-1 : Profils d'hydrogène (rouge) et d'hélium (bleu) calculés par SRIM pour une implantation de  $6 \times 10^{15} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à 6 keV et de  $7 \times 10^{15} \text{ He}^+/\text{cm}^2$  à 12 keV dans du silicium recouvert d'un oxyde de 25 nm.

Certains de ces échantillons ont ensuite été recuits, soit à 350 °C pendant 3 min, soit à 412 °C pendant 60 min.

Nous avons mesuré les distributions en profondeur de l'hydrogène et de l'hélium par SIMS. Les déformations cristallines introduites sont extraites de mesures de diffraction X. Les complexes hydrogénés sont identifiés via leur signature Raman. Les populations de platelets, nano-bulles et micro-fissures sont étudiées par microscopie électronique à transmission (TEM) sur des échantillons préparés en section transverse [1, 13]. Les fissures enfouies dans la zone implantée sont imagées en vue plane par microscopie optique. Finalement, les cloques en surface, résultant de la relaxation élastique du cristal entourant les fissures, sont caractérisées par microscopie à force atomique (AFM).

## IV.3 ECHANTILLONS NON RECUITS

## IV.3.1 Distributions en profondeur de l'He et de l'H

La Figure IV-2 montre les profils de concentration d'hydrogène (trait rouge plein) et d'hélium (trait bleu plein) mesurés par SIMS dans les échantillons « H first » (Fig. IV-2 (a)) ou He first (Fig. IV-2 (b)). A titre de comparaison, les profils simulés par SRIM (tirets) pour les mêmes doses nominales sont aussi montrés sur la même figure.

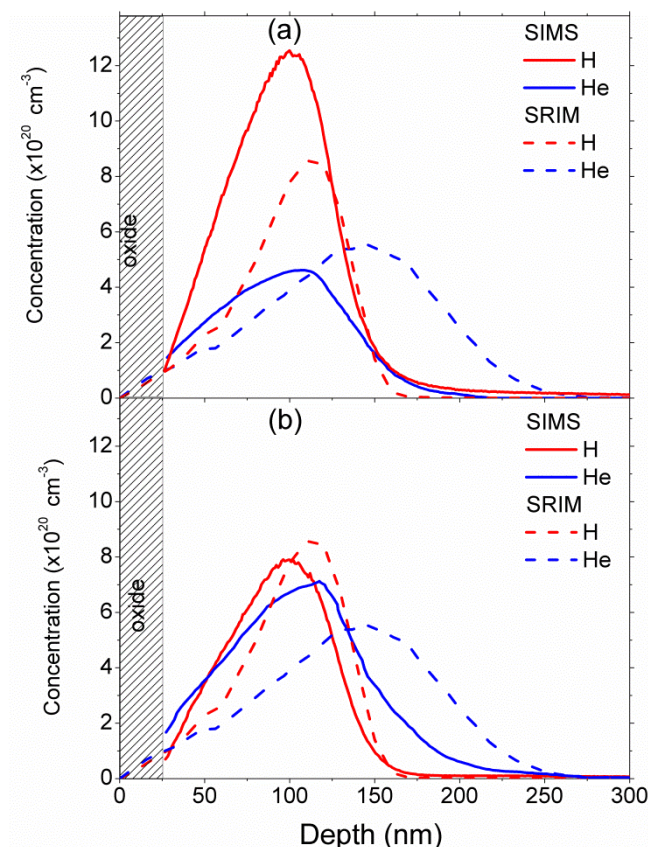


Figure IV-2 : Profils de concentration d'hydrogène et d'hélium mesurés par SIMS et calculés par SRIM dans les échantillons co-implantés : (a) H first et (b) He first.

On remarque tout d'abord que, quel que soit l'ordre d'implantation, le pic d'hydrogène mesuré par SIMS est légèrement moins profond que prévu par SRIM ( $< 20 \text{ nm}$ ). Si le profil d'H mesuré par SIMS est très voisin du profil prévu par SRIM dans l'échantillon « He first » (Fig. IV-2 (b)), ils sont assez différents pour l'échantillon « H first » dans lequel la dose implantée semble de 30% supérieure à la dose nominale (Fig. IV-2 (a)).

Les profils d'hélium mesurés par SIMS sont moins profonds que prévus. Ils coïncident assez bien avec les profils d'hydrogène et les doses mesurées sont voisines des doses

nominales ( $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les échantillons « H first » et « He first », respectivement).

L'obtention de profils expérimentaux fiables, à partir de tels matériaux co-implantés à fortes doses n'est pas triviale. Ces difficultés sont connues et dues à des différences de microstructure et/ou à la présence de platelets ou micro-fissures [14, 8]. Si une analyse quantitative fine de ces profils est donc exclue, on peut cependant identifier trois caractéristiques liées à ces co-implantations, i) le profil d'H dépend assez peu du fait que l'hydrogène soit implanté en premier ou non, ii) quel que soit l'ordre d'implantation, l'He diffuse toujours vers le profil d'H et ce, à température ambiante et, iii) cette diffusion de l'He est plus marquée dans l'échantillon « H first ».

### IV.3.2 Profils de déformation

La Figure IV-3 montre les spectres de rayons X obtenus expérimentalement au voisinage de la raie (004) sur les échantillons co-implantés, « H first » (Fig. IV-3 (a)) et « He first » (Fig. IV-3 (b)).

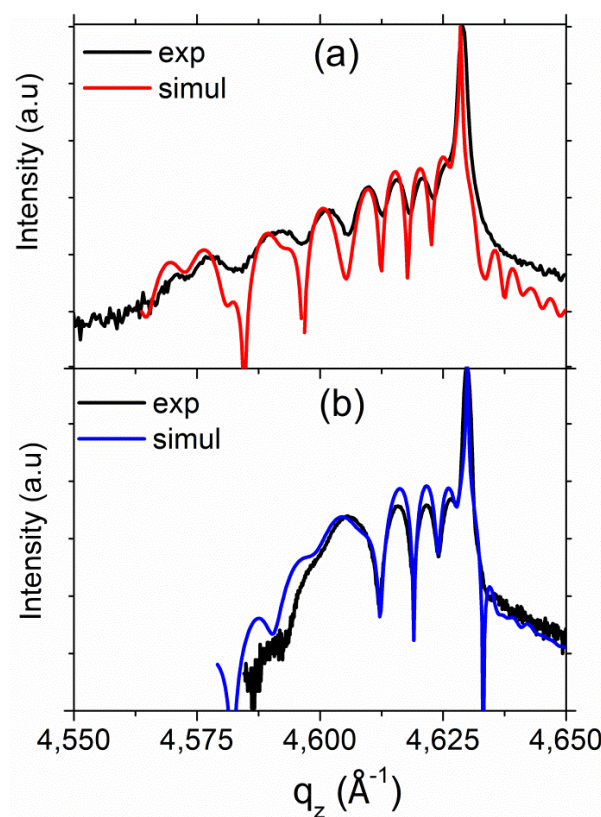


Figure IV- 3: Spectres de rayons X mesurés autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium et simulation de ces spectres, pour les deux types de co-implantation, « H first », (a) et « He first » (b).

En suivant la méthode exposée en [14], nous avons pu reproduire assez fidèlement ces spectres (Fig. IV-3) en utilisant les profils de déformation « hors plan » montrés sur la Fig. IV-4. Pour les deux échantillons, la déformation est maximale à la profondeur ou la concentration d'hydrogène est maximale.

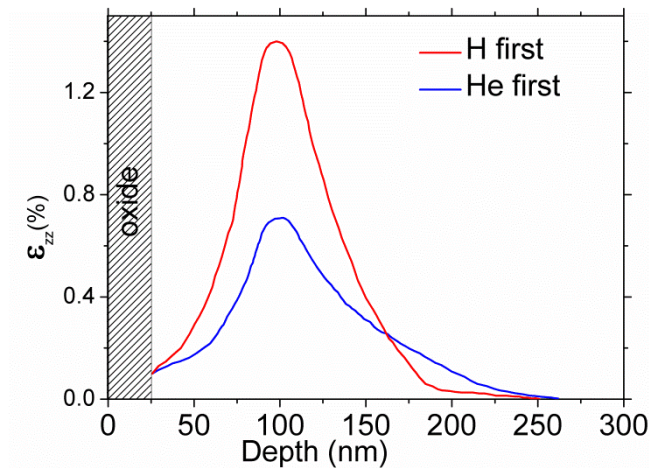


Figure IV- 4 : Profils de déformation « hors plan » utilisés pour reproduire les spectres de rayons X montrés dans la figure IV-3.

Les valeurs de déformation sont très différentes selon l'ordre d'implantation, 1.40 % dans l'échantillon co-implanté « H first » et 0.73 % dans l'échantillon co-implanté « He first ». Néanmoins, ces deux valeurs sont considérablement plus élevées que celle obtenue après implantation d'hydrogène seul, 0.24% comme mesuré par Cherkashin et Darras, pour une concentration d'H de  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [15, 16]. Ces différences mettent bien en évidence la contribution importante de l'He à la déformation du cristal après co-implantation. La forme de deux profils est aussi différente. Le profil de déformation obtenu après une co-implantation « H first » (en rouge) a une forme quasi-Gaussienne alors qu'une queue de déformation plus profonde est observée dans l'échantillon co- implanté « He first » (en bleu). Ces résultats sont en accord avec les caractéristiques des distributions d'H et d'He mesurées plus haut (Fig. IV-2).



### IV.3.3 Complexes hydrogénés

La Figure IV-5 montre les spectres Raman obtenus sur les échantillons implantés avec de l'hydrogène seul et co-implantés selon les deux ordres d'implantation. Ces spectres sont assez différents.

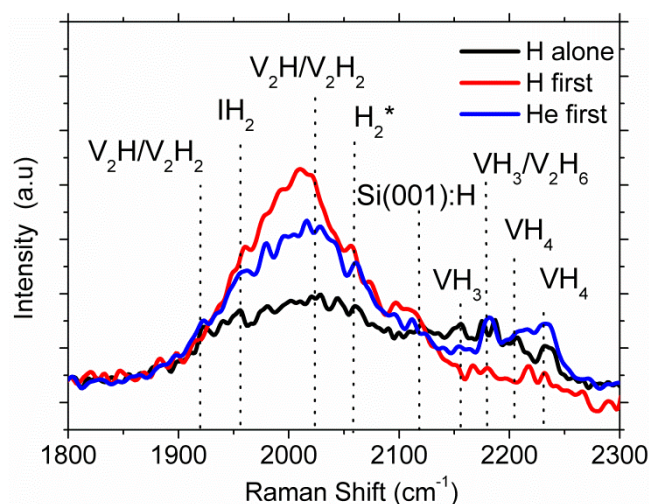


Figure IV-5 : Spectres Raman obtenus sur les échantillons implanté seulement par de l'H ou co-implanté selon les deux ordres d'implantation.

Lorsque l'hydrogène est implanté seul, le spectre Raman présente plusieurs signatures caractéristiques [15]. Dans la gamme des basses fréquences (LF,  $\lambda < 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ces modes correspondent aux complexes multi-lacunaires  $V_nH_m$  ( $n \geq m$ ) et  $IH_2$ . Dans la gamme des hautes fréquences (HF,  $\lambda > 2050 \text{ cm}^{-1}$ ), ils correspondent aux complexes multi-hydrogénés tels que  $VH_4$ ,  $VH_3$  et  $V_2H_6$ . On note aussi l'absence d'un pic autour de  $2125 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de surfaces Si-H passivées et classiquement attribué aux surfaces internes d'objets tels que des platelets d'hydrogène.

Après co-implantation, lorsque l'hydrogène est implanté en premier (« H first »), dans la gamme des basses fréquences, l'intensité du spectre est plus forte que lorsque l'H est implanté seul. Par contre, les pics caractéristiques des complexes multi-hydrogénés (HF) ne sont plus détectés.

Lorsque l'hélium est implanté en premier (« He first »), l'intensité du spectre est aussi plus élevée dans la gamme des basses fréquences que lorsque l'H est implanté seul mais elle est plus faible que dans l'échantillon « H first ». Le signal correspondant aux complexes  $V_2H_6$  ne semble pas affecté pour cet ordre d'implantation (« He first ») et garde la même amplitude que lorsque l'H est implanté seul. L'amplitude des signaux correspondant au complexe  $VH_4$

est plus grande, et l'amplitude des signaux correspondant au complexe  $VH_3$  plus petite, lorsqu'ils sont comparés avec l'échantillon implanté seulement par l'H.

L'analyse comparative des spectres Raman obtenus pour ces trois échantillons nous permet d'en proposer l'interprétation suivante. Après co-implantation, et quel que soit son ordre, les atomes d'hydrogène contribuent de façon plus importante à la formation des complexes multi-lacunaires et du complexe  $IH_2$  que lorsque l'H est implanté seul. Cette caractéristique met en évidence la formation de ces complexes *après* co-implantation et donc en présence de dommage *plus élevé* dans la zone du cristal contenant l'hydrogène lorsque l'H est implanté seul. La dose d'H étant constante dans tous ces échantillons, la « part » de la dose d'H qui est contenue dans des complexes multi-lacunaires et du complexe  $IH_2$ , et pas dans les complexes multi-hydrogénés, dépend de la quantité du dommage, de paires de Frenkel (I, V), générée par les implantations. Si notre hypothèse est vraie, le dommage généré doit être plus grand lorsque l'H est implanté en premier, puis dans l'échantillon «He first» et enfin plus faible dans l'échantillon implanté par l'H seul.

#### IV.4 ECHANTILLONS RECUITS

##### IV.4.1 Recuit 350°C 3 min

###### IV.4.1.1 Déformation

La Figure IV-6 montre les spectres de rayons X obtenus expérimentalement autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium pour les échantillons co-implantés «H first» et «He first» et recuit à 350°C pendant 3 min. Contrairement aux spectres obtenus sur les échantillons non recuits, ces spectres sont assez semblables.



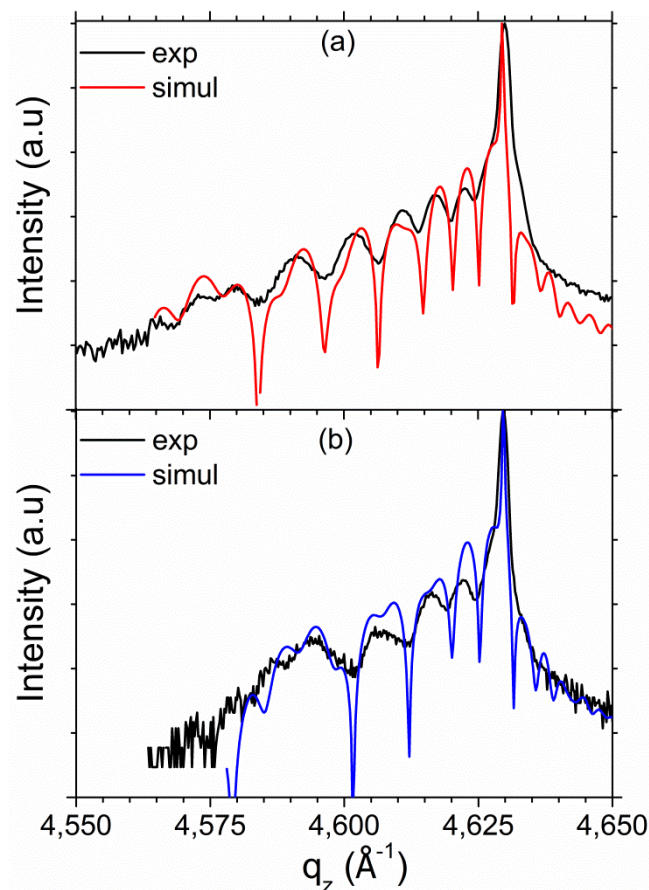


Figure IV- 6: Spectres de rayons X mesurés autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium dans les échantillons co-implantés puis recuits à 350°C pendant 3 min : (a) «H first» et (b) «He first». Les profils simulés sont aussi tracés pour comparaison.

Les profils de déformation hors plan permettant la simulation de ces spectres (montrés en Fig. IV-6) sont tracés sur la Figure IV-7 (en traits pleins). A titre de comparaison, les profils correspondants aux échantillons non recuits aussi sont reportés sur la même figure (en tirets).

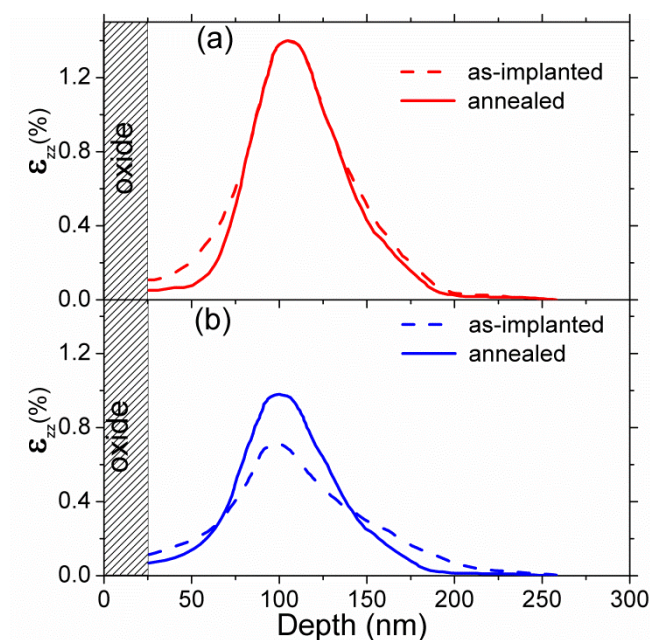


Figure IV-7 : Profils de déformation hors plan dans les échantillons co-implantés non recuits (en tirets) et recuits à 350°C pendant 3 min (en traits pleins) : (a) «H first» et (b) «He first».

Le profil de déformation obtenu dans l'échantillon implanté «H first» est peu modifié par le recuit, ne montrant qu'un léger rétrécissement de sa base sans modification de son amplitude (Figure IV-7 (a)). Par contre, dans l'échantillon implanté «He first», ce court recuit induit un fort rétrécissement du profil (surtout en profondeur) et surtout à une forte augmentation de la valeur de la déformation maximale (Figure IV-7 (b)). Cette caractéristique s'explique par la redistribution de l'He sur le profil d'H au cours du recuit, comme nous le confirmerons plus loin dans ce chapitre.

#### IV.4.1.2 Complexes hydrogénés

La Figure IV-8 compare les spectres Raman obtenus sur les échantillons co-implantés non recuits (en tirets) et recuits à 350°C pendant 3 min (en traits pleins).

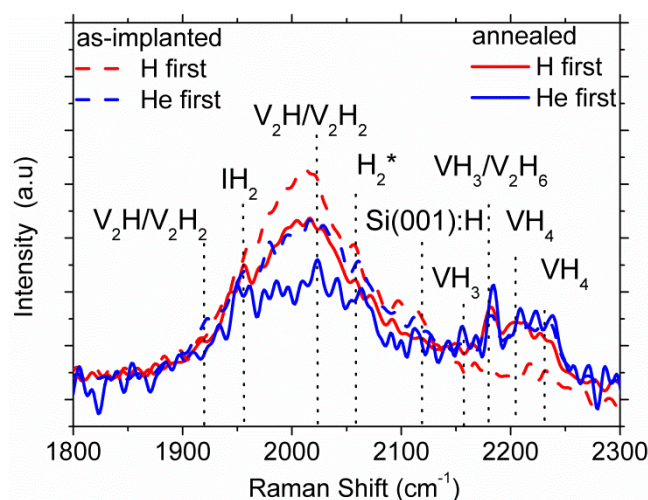


Figure IV-8 : Spectres Raman mesurés après co-implantation : non recuits (en tirets), recuits à 350°C pendant 3 min (en traits pleins), «H first» en rouge et «He first» en bleu.

Lorsque l'hydrogène est implanté en premier, le recuit amène à une forte diminution des signaux observés à basse fréquence (entre 1950  $\text{cm}^{-1}$  et 2100  $\text{cm}^{-1}$ ) et fait apparaître des pics correspondants aux complexes multi-hydrogénés (HF). Lorsque l'He est implanté en premier, les signaux BF subissent aussi une diminution d'intensité mais les complexes multi-hydrogénés observés à HF semblent inaltérés par le recuit. Après recuit, l'intensité du spectre est plus grande, dans la gamme des basses fréquences, dans l'échantillon co-implanté «H first» que dans celui implanté «He first» et similaire dans la gamme des hautes fréquences.

Ces caractéristiques laissent penser que, durant le recuit, les complexes multi-lacunaires et les  $\text{IH}_2$  se dissocient quel que soit l'ordre d'implantation alors que les complexes  $\text{VH}_4$  et  $\text{V}_2\text{H}_6$  se reconstruisent dans l'échantillon co-implanté «H first». Ce fait mérite d'être souligné car les complexes  $\text{VH}_4$  et  $\text{V}_2\text{H}_6$  sont généralement considérés comme étant les précurseurs des platelets.

#### IV.4.1.3 Platelets et bulles

La Figure IV-9 compare les images MET obtenues en section transverse des échantillons co-implantés puis recuits à 350°C pendant 3 min, selon l'ordre d'implantation appliqué.

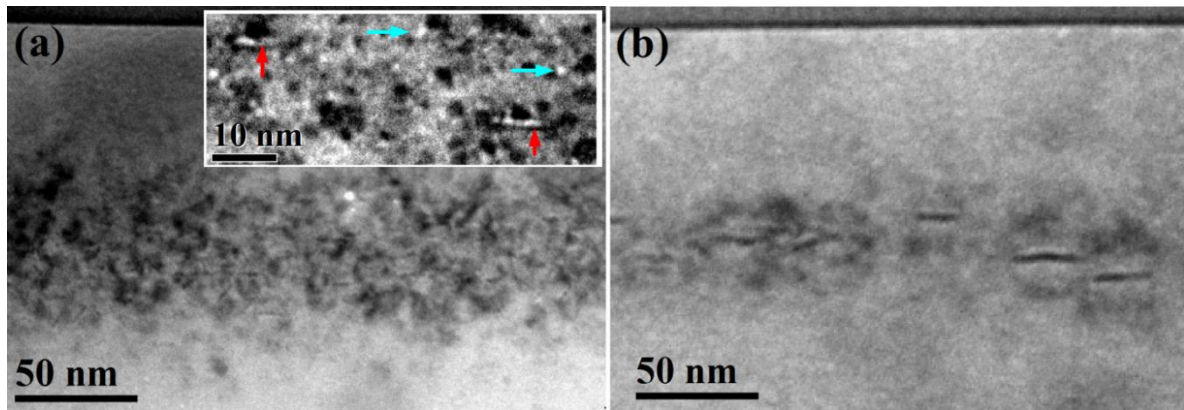


Figure IV-9 : Images MET en section transverse des échantillons co-implantés «H first» (a) et «He first» (b) et recuits à 350°C pendant 3 min.

Les deux échantillons contiennent des défauts étendus mais avec des caractéristiques différentes.

L'échantillon co-implanté «H first» contient des platelets de diamètres inférieurs à 10 nm distribués dans une bande d'épaisseur de 70 nm et centrée à une profondeur de 130 nm de la surface du wafer. Cette distribution correspond au profil d'H et au profil de déformation mesurée précédemment dans cet échantillon. Deux familles de platelets coexistent dans cet échantillon,  $\{111\}$  et  $\{001\}$ . L'échantillon étant observé selon l'axe de zone  $[-110]$ , les variants (11-1) et (111) apparaissent distribués en périphérie de la bande des défauts. Les variants (001), parallèles à la surface, sont plutôt distribués dans la partie centrale de la bande de défauts. De plus, des bulles de diamètres compris entre de 1-3 nm sont visibles et distribuées dans toute la bande contenant les platelets.

L'échantillon co-implanté «He first» ne contient que des platelets et/ou des nano-fissures de diamètres plus grands, compris entre 20 et 30 nm, et distribués dans une couche d'épaisseur 40 nm centrée elle aussi à une distance de 130 nm de la surface du wafer. Leur densité apparaît plus faible que dans l'échantillon co-implanté «H first». Cette couche correspond elle aussi au profil de déformation mesuré précédemment dans cet échantillon. Il faut remarquer que dans cet échantillon, tous les platelets/nano-fissures sont parallèles à la surface (001) du wafer et que nous n'observons pas de bulles.

#### IV.4.2 Recuit 412°C 60 min

##### IV.4.2.1 Déformation

La Figure IV-10 montre les spectres de rayons X obtenus expérimentalement autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium pour les échantillons co-implantés «H first» et «He first» et recuit à 412°C pendant 60 min.

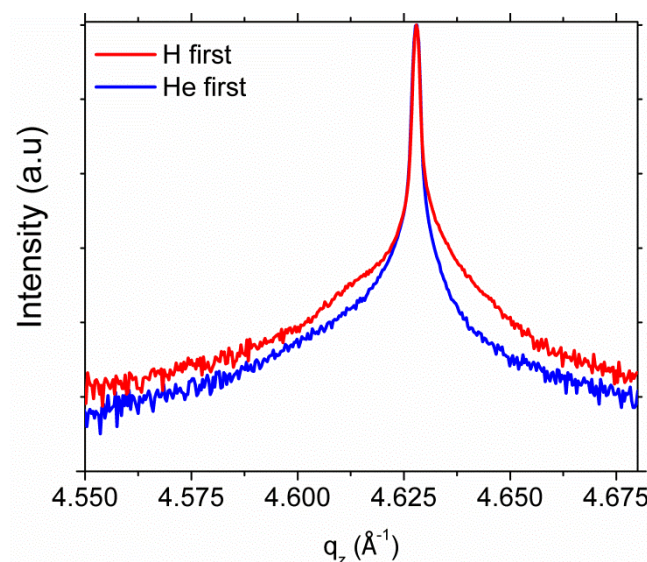


Figure IV-10 : Spectres de rayons X mesurés autour de la réflexion de Bragg 004 du silicium dans les échantillons co-implantés puis recuits à 412°C pendant 60 min.

Comparés aux spectres obtenus après le recuit à 350°C (Fig. IV-6), ces spectres sont très simples et très fins. Cette caractéristique peut s'expliquer soit par une diminution très forte de la déformation hors plan soit par une perte des conditions de Bragg pour la réflexion 004 du silicium dans la zone contenant des défauts étendus. Le pic mesuré dans l'échantillon co-implanté «H first» est plus large que celui mesuré dans l'échantillon co-implanté «He first» suggérant la présence d'une déformation résiduelle dans la zone endommagée pour cet ordre d'implantation.

##### IV.4.2.2 Complexes hydrogénés

La Figure IV-11 compare les spectres Raman obtenus sur les échantillons co-implantés «H first» (en rouge) et «He first» (en bleu) puis recuits à 412°C pendant 60 min.



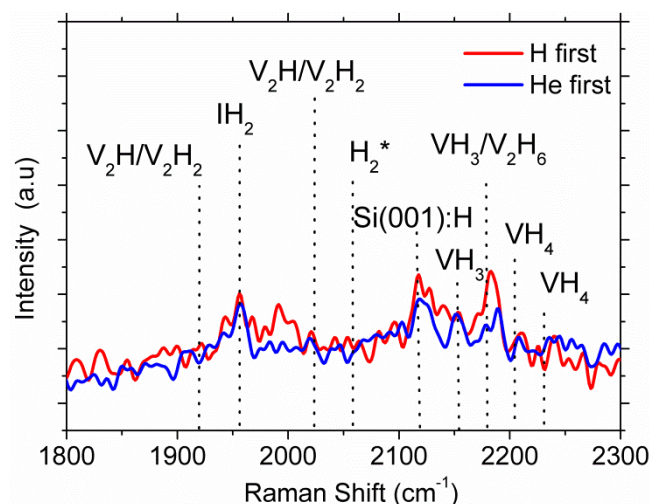


Figure IV-11 : Spectres Raman obtenus sur les échantillons co-implantés «H first» (en rouge) et «He first» (en bleu) puis recuits à 412°C pendant 60 min.

Globalement, ces spectres sont assez similaires. En les comparant aux spectres obtenus dans les échantillons recuits à 350°C pendant 3 min (Fig. IV-8), nous notons la préservation de l'intensité du pic correspondant au complexe  $V_2H_6$ , la disparition des pics correspondants aux complexes multi-lacunaires et  $VH_4$  et l'apparition d'un pic caractéristique de surfaces (001) passivées par l'hydrogène. Cette évolution met en évidence la transformation de certains des complexes en platelets et/ou micro-fissures au cours de ce recuit. On note aussi que, finalement, après un tel recuit, les microstructures obtenues sont assez voisines, quel que soit l'ordre d'implantation, ce qui n'était pas réellement prévisible au vu des différences notées après le recuit moins énergétique à 350°C.

#### IV.4.2.3 Profil d'He

La Figure IV-12 montre les profils d'He (en bleu) et d'H (en rouge) obtenus par SIMS avant et après recuit à 412 °C pendant 60 min, selon l'ordre d'implantation.

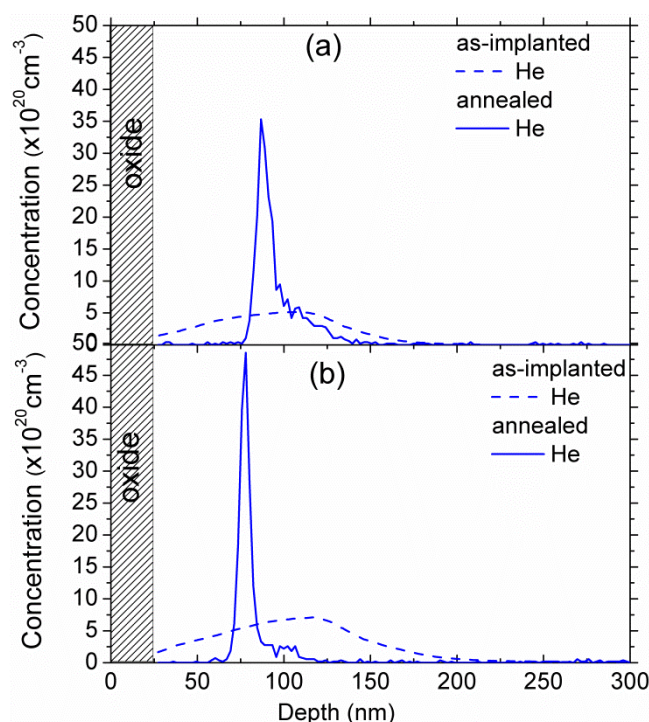


Figure IV-12 : Profils de concentration mesurés par SIMS d'He avant recuit (en tirets) et après recuit à 412 °C pendant 60 min (en traits pleins) dans les échantillons co-implantés : (a) «H first», (b) «He first».

Pour les deux ordres d'implantation, le recuit permet la redistribution de l'He qui diffuse vers le profil d'H et se confîne dans une fine couche d'épaisseur inférieure à 25 nm et localisée à une profondeur de 80-90 nm sous la surface du wafer. Les profils d'He sont très abrupts du côté de la surface du wafer montrent des queues de concentration d'He s'étendant en profondeur dans le substrat. Néanmoins, cette queue de distribution est plus large et contient une plus grande quantité d'He dans l'échantillon co-implanté «H first» que dans l'échantillon implanté «He first».

#### IV.4.2.4 Fissures et bulles

La Figure IV-13 montre les images MET obtenues sur des sections transverses des échantillons co-implantés «H first» (Figure IV-13 (a)) et «He first» (Figure IV-13 (b)) puis recuits à 412°C pendant 60 min.

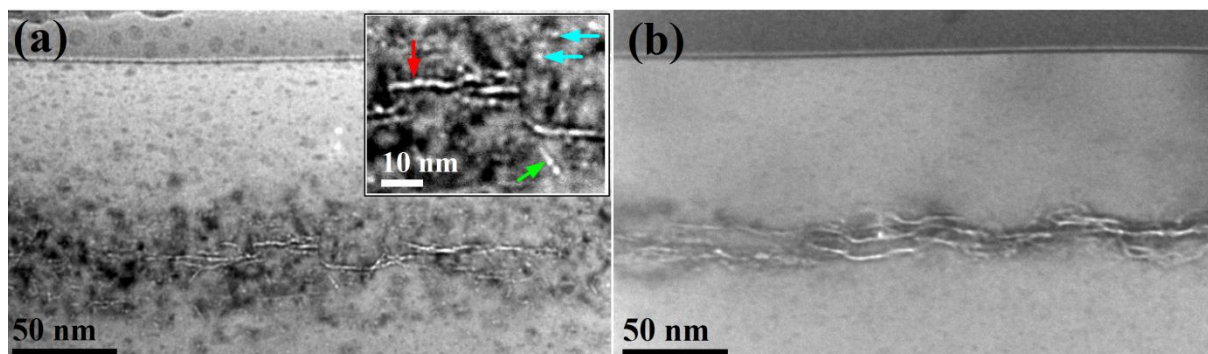


Figure IV-13 : Images MET (en section transverse) des échantillons co-implantés et recuits à 412°C pendant 60 min, «H first» (a) et «He first» (b).

Dans l'échantillon implanté «H first» on remarque la présence de deux types d'objets, des nano-fissures (signalées par des flèches verte et rouge dans l'insert) ainsi que des nano-bulles (signalée par des flèches bleues dans l'insert). Les nano-fissures sont confinées dans une couche parallèle à la surface et d'une épaisseur de l'ordre de 25 -50 nm. Elles sont en majorité parallèles à la surface (001) du wafer (la flèche rouge). Néanmoins, certaines nano-fissures sont alignées selon des plans  $\{111\}$  (la flèche verte). Les nano-bulles (les flèches bleues) d'un diamètre de l'ordre de 2-3 nm sont distribuées dans une couche parallèle à la surface et d'une épaisseur de l'ordre de 100 nm soit deux-trois fois plus épaisse que celle contenant les nano-fissures. Les deux couches sont centrées à une distance de 125 nm de la surface du wafer, c'est-à-dire à la profondeur où la concentration d'hydrogène est maximale.

L'échantillon implanté « He first » ne contient lui ni nano-bulles ni nano-fissures. Par contre, de grandes micro-fissures parallèles à la surface (001) du wafer sont observées. Elles sont distribuées dans une fine couche d'une épaisseur de 25 nm centrée à une profondeur de 110 nm de la surface du wafer.

En cumulant les informations provenant des images MET et celles obtenues par SIMS (Fig. IV-12), nous mettons en évidence que l'hélium doit être présent à l'intérieur des nano-fissures et des nano bulles dans l'échantillon co-implanté «H first» et à l'intérieur des micro-fissures dans l'échantillon co-implanté «He first».

#### IV.4.2.5 Fissures et cloques

La Figure IV-14 montre des images obtenues par microscopie optique et par microscopie à force atomique (AFM) des échantillons co-implantés «H first» (Figure IV-14 (a), (c)) et «He first» (Figure IV-14 (b), (d)) et recuits à 412°C pendant 60 min. Rappelons que le contraste



des images obtenues par microscopie optique provient des cavités enfouis dans le cristal alors que celui des images AFM reflète la topographie de la surface des échantillons.

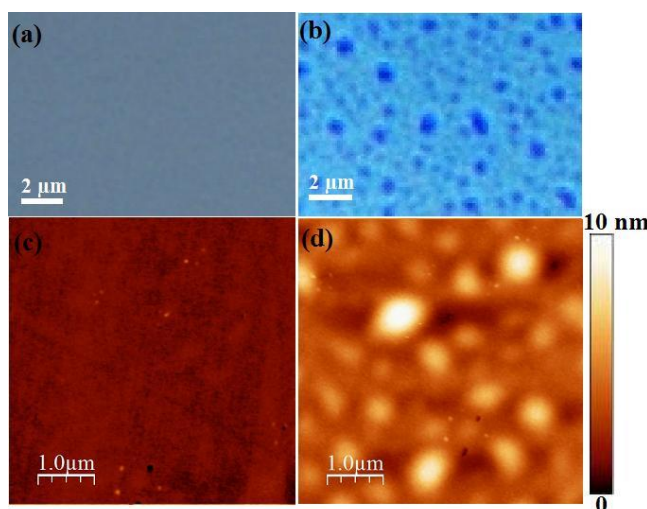


Figure IV-14 : Images en vues planes des échantillons co-implantés puis recuits à 412°C pendant 60 min obtenues par microscopie optique (a, b) et par AFM (c, d). «H first» (a, c) et «He first» (b, d).

Ces images montrent des caractéristiques très différentes selon l'ordre d'implantation. En effet, sur l'échantillon «He first» des cavités sont mises en évidence par microscopie optique et des protubérances (cloques) par AFM. Ces cloques ont des diamètres très variés, de 200 à 1500 nm, pour une valeur moyenne de 300 nm et une densité de  $3.5 \mu\text{m}^{-2}$ . Elles occupent (fraction surfacique) environ 50 % de la surface du wafer.

#### IV.5 DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous discutons des « ingrédients » et des mécanismes mis en jeu lors de l'évolution thermique des structures co-implantées en fonction de l'ordre selon lequel cette co-implantation a été effectuée. Nous comparerons ces mécanismes à ceux mis en jeu lors de l'implantation de l'hydrogène seul. A partir des résultats expérimentaux présentés plus haut, nous pouvons proposer différents scénarii permettant de rendre compte des similarités et des différences mises en évidence tant avant recuit qu'après recuit, à basse ou plus haute température selon le type d'implantation réalisé.

La Figure IV-15 montre de façon schématique comment le dommage (I, V) et l'H se répartissent et se combinent pour former différents complexes hydrogénés lors d'une

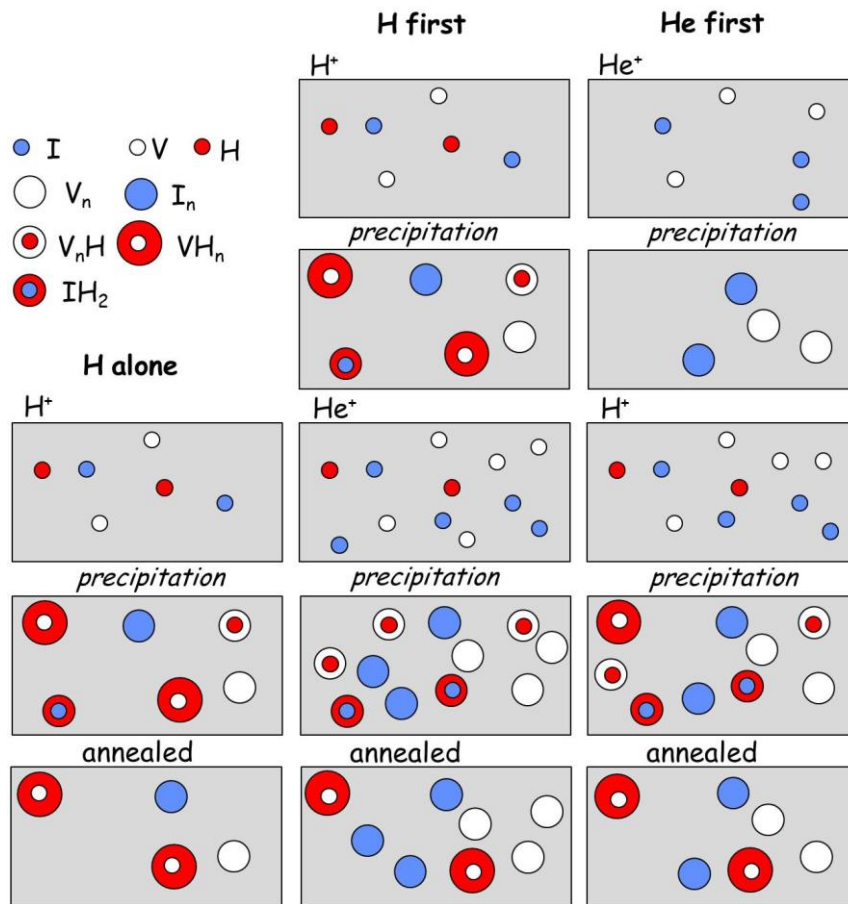


Figure IV-15 : Evolution du dommage (I, V) et des complexes hydrogénés lors d'une implantation avec l'H seul (la première colonne), une co-implantation H-first (deuxième colonne) et He-first (troisième colonne) et après un recuit (dernière ligne).

implantation d'H seul (première colonne), une co-implantation «H first» (deuxième colonne) et une co-implantation «He first» (troisième colonne), et enfin après recuit (dernière ligne). Les différents complexes sont représentés par des symboles. Lorsque les densités d'un même complexe sont différentes, suite à des implantations consécutives ou différentes, le symbole le représentant est éventuellement utilisé plusieurs fois pour rendre compte de ces différences. Les rectangles libellés «H<sup>+</sup> alone», «H<sup>+</sup> first» ou «H<sup>+</sup> second », «He<sup>+</sup> first» ou «He<sup>+</sup> second» décrivent les populations de complexes que l'on trouve dans le cristal après cette étape. Les rectangles libellés «H<sup>+</sup> second » et «He<sup>+</sup> second» prennent en compte l'injection des défauts ponctuels (I, V) générés par cette implantation mais aussi ceux résultant de la destruction éventuelle des complexes formés au cours de l'étape précédente. Les rectangles libellés «précipitation», décrivent la population de complexes résultant de la réaction de ces différents

défauts et complexes entre eux (précipitation). Enfin, les rectangulaires libellés «annealed», décrivent la population de complexes finalement présente après un recuit énergétique.

Après co-implantation et quel que soit l'ordre d'implantation, une part plus importante de la dose d'H contribue à la formation de complexes multi-lacunaires et du complexe  $\text{IH}_2$  que dans le cas d'une implantation d'H seul (Fig. IV-14, quatrième ligne). L'introduction de dommage affecte donc bien le mécanisme de formation des complexes comme suggéré dans la littérature [17].

De plus, l'efficacité de cette synergie entre dommage et hydrogène dépend de l'ordre de la co-implantation. En effet, la deuxième implantation peut détruire (dissocier) les complexes formés après la première implantation (Fig. IV-15, deuxième ligne) ce qui permet l'injection d'interstitiels et de lacunes en plus de ceux générés par l'implantation elle-même (le dommage) (Fig. IV-15, troisième ligne). Le dommage généré par l'implantation d'He est trois-quatre fois plus élevé que celui généré par l'implantation d'H [18]. Donc, un bien plus grand nombre d'interstitiels et de lacunes sont disponibles lorsque l'He traverse le profil d'H qui lui est implanté à moins grande profondeur. Ainsi, lorsque l'He est implanté après l'H, il est plus facile de former des complexes hydrogénés multi-lacunaires et des complexes  $\text{IH}_2$  que des complexes multi-hydrogénés.

Nous savons par ailleurs qu'une implantation d'He seul permet la formation nano-bulles, c'est à dire de co-précipités d'He et de lacunes et ce, à température ambiante [2].

Il est donc très vraisemblable que la co-implantation d'He et d'H favorise le piégeage de l'He sur/dans les complexes riches en lacunes, ce qui semble confirmé par la redistribution thermique de l'He sur le profil d'H que nous avons mis en évidence.

D'autre part, lorsque l'H a été implanté en premier, l'hélium ne peut se piéger que dans les nano-bulles et les complexes hydrogénés multi-lacunaires puisque les complexes multi-hydrogénés ne sont pas présents en assez grandes quantité (Fig. IV-15, quatrième ligne). Quand l'He est implanté en premier, une partie de l'H participe à la formation des complexes multi-hydrogénés (les précurseurs de platelets) qui offrent alors des sites de piégeage aux atomes d'He.

Lors du recuit, les complexes les moins stables (moins énergétiquement favorables) se décomposent ou se transforment en complexes ou précipités plus stables à la température considérée. Lorsque l'H est implanté seul, les complexes hydrogénés multi-lacunaires et le complexe  $\text{IH}_2$  sont relativement instables par rapport aux complexes  $\text{VH}_4$  et  $\text{V}_2\text{H}_6$  [15, 16]. Ils se dissolvent donc lors d'un recuit [19] (Fig. IV-15, dernière ligne). Personic et al [19] ont

montré que les complexes  $VH_4$  et  $V_2H_6$  sont assez stables et se transforment progressivement en platelets lors d'un recuit. Ainsi, ces complexes peuvent se reformer en début de recuit puis contribuer à la formation des platelets. C'est bien ce que nous avons détecté dans l'échantillon co-implanté H-first et recuit à 350°C pendant 3 min.

Cependant, la quantité d'atomes d'He disponibles pour se piéger sur les platelets et les pressuriser après co-implantation et recuit dépend de leur répartition initiale au sein des complexes formés avant recuit.

Lorsque l'He est intégré dans les complexes hydrogénés, la décomposition des complexes hydrogénés multi-lacunaires ne mène pas à leur dissolution mais à leur transformation en nano-bulles remplies d'He. Ces nano-bulles, lorsqu'elles sont formées après une implantation d'He seul, restent très stables, même lors d'un recuit très énergétique et coexistent avec des platelets d'He [2, 21-22]. Ainsi, après co-implantation H-first et avant recuit, les atomes d'He sont en grande partie intégrés dans les complexes hydrogénés multi-lacunaires et purement lacunaires. Pour cette raison, après recuit, les platelets d'hydrogène, contiennent moins d'He que ceux formés après une co-implantation He-first. L'excédent d'He précipite alors sous la forme de nano-bulles. Il en résulte que ces platelets, formés après co-implantation H-first sont moins bien pressurisés et qui explique bien la raison pour laquelle la coalescence des platelets s'en trouve retardée, comme observé expérimentalement.

#### IV. 6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes intervenant dans la formation et l'évolution thermique des différents défauts et complexes formés dans le silicium après co-implantation hydrogène et hélium et ceci en fonction de l'ordre d'implantation. Nous avons aussi comparé ces résultats à ceux obtenus dans le cas d'une implantation d'hydrogène seul. Les énergies d'implantation ont été choisies de façon à ce que les profils d'H et d'He soit partiellement superposé tout en implantant l'He plus profondément que l'H. Nous avons identifié ces défauts ainsi que leurs effets sur la matrice de silicium environnante grâce à l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales complémentaires. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence du dommage, c'est-à-dire des concentrations d'interstitiels et de lacunes mis en jeu par la co-implantation, sur la répartition de l'H et de l'He au sein des différents défauts et complexes qui peuvent être formés, après implantation puis recuit.

Nous avons montré que l'espèce qui est implanté en second tend à détruire les complexes formés après la première implantation, remettant ainsi à disposition du système les

constituants de ces complexes qui s'ajoutent ainsi aux défauts de Frenkel créés par la seconde implantation pour former de nouveaux défauts et complexes. La quantité de défauts ponctuels ainsi disponibles dans la zone où l'H est implanté dépend ainsi de l'ordre selon lequel la co-implantation est effectuée. Les ions d'He étant plus lourds et les défauts qu'ils génèrent couvrant le profil d'H, l'implantation de l'He en second met à disposition du système une quantité bien plus grande de défauts ponctuels que lorsque l'H est implanté en second et surtout, que lorsque l'H est implanté seul. Ces différences sont déterminantes vis à vis de la répartition de l'H et d'He parmi des différents complexes pouvant être formés dans la zone où l'H est implanté au cours des phénomènes de précipitation qui suivent les étapes d'implantation et de recuit.

Lorsque l'H est implanté seul, les atomes d'H sont repartis au sein de complexes hydrogénés multi-lacunaires, du complexe  $\text{IH}_2$  et des complexes multi-hydrogénés. Une co-implantation de l'H et de l'He modifie les proportions entre ces différents complexes et plus précisément entre complexes hydrogénés multi-lacunaires et complexes multi-hydrogénés d'une part et complexes hydrogénés multi-lacunaires d'autre part. Lorsque les concentrations de défauts ponctuels sont les plus importantes, i.e. lorsque l'He est implanté en deuxième (H-first), ces complexes multi-hydrogénés ne se forment plus ou peu.

Plus la concentration des complexes hydrogénés multi-lacunaires est grande et le dommage généré important, plus les atomes d'He sont piégés facilement et efficacement dans la zone où l'H est implanté.

Lors d'un recuit, les complexes hydrogénés multi-lacunaires se transforment en nano-bulles d'He alors que les complexes multi-hydrogénés se transforment en platelets pressurisés par un mélange gazeux formé d'He et d' $\text{H}_2$ . Ainsi, le système évolue différemment au cours du recuit selon la façon dont l'He était réparti, avant recuit, au sein des nano-bulles et des différents complexes hydrogénés.

Au cours d'un recuit court, les complexes multi-hydrogénés se reconstruisent rapidement lorsque l'He a été implanté en deuxième (H-first) et contribuent ainsi à la formation de platelets. En revanche, après un recuit plus énergétique, ce système n'évolue pas en formant des microfissures mais seulement des nano-fissures et des nano-bulles qui hébergeant la dose d'He implantée. Les micro-fissures se forment par contre au cours du même recuit après co-implantation He-first. Enfin, il est à noter que les platelets se forment en début de recuit quel que soit l'ordre d'implantation, ce qui nous a amené à conclure que ceux formés après co-implantation « H-first » doivent être moins pressurisés que leurs analogues observés après co-implantation « He-first », les atomes d'He « manquants » étant contenus dans les nano-bulles.

**REFERENCES**

- [1] M. Bruel, *Electron. Lett.* 31, 1201-1202 (1995).
- [2] N. Cherkashin, A. Claverie, Characterization of process-induced defects, in: A. Claverie (ed.), *TEM in Micro-nanoelectronics*, Chapter, WILEY, ISBN: 9781848213678, 165-193 (2012).
- [3] J. Grisolia, G. Ben Assayag, A. Claverie, B. Aspar, C. Lagahe, L. Laanab, *Appl. Phys. Lett.* 76, 852 (2005).
- [4] Phuong Nguyen, I. Cayrefourcq, K. K. Bourdelle, A. Boussagol, E. Guiot, N. Ben Mohamed, N. Sousbie, and T. Akatsu, *J. Appl. Phys.* 97, 083527 (2005).
- [5] A. Agarwal, T. E. Haynes, V. C. Venezia, O. W. Holland, D. J. Eaglesham, *Appl. Phys. Lett.* 72 (9), 1086 (1998).
- [6] S. Reboh, A. A. de Mattos, J. F. Barbot, A. Declémy, M. F. Beaufort, R. M. Papaléo, C. P. Bergmann, and P. F. P. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 105, 093528 (2009).
- [7] O. Moutanabbir, B. Terreault, M. Chicoine, F. Schiettekatte, P. J. Simpson, *Phys. Rev. B* 75, 075201 (2007).
- [8] O. Moutanabbir, B. Terreault, *Appl. Phys. Lett.* 86, 051906 (2005).
- [9] N. Daix, "Mécanismes de base dans la co-implantation hélium/hydrogène du silicium", thèse de l'Université Paul Sabatier (2009).
- [10] M. K. Weldon, M. Collot, Y. J. Chabal, V. C. Venezia, A. Agarwal, T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, S. B. Christman, and E. E. Chaban, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (25), 3721 (1998).
- [11] X. Duo, W. Liu, M. Zhang, L. Wang, C. Lin, M. Okuyama, M. Noda, W.-Y. Cheung, S. P. Wong, P. K. Chu, P. Hu, S. X. Wang, L. M. Wang, *J. Appl. Phys.*, 90 (8), 3780 (2001).
- [12] C. Qian, B. Terreault, *J. Appl. Phys.* 90, 5152 (2001).
- [13] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, *NIMB* 262, 24 (2000).
- [14] S. Personnic, "Etude des mécanismes de rupture du silicium induits par l'implantation ionique d'hydrogène dans le cadre de la technologie Smart Cut™", thèse de l'école nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne (2007).
- [14] S.A. Stepanov, [http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid\\_sl.html](http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid_sl.html) (2007).
- [15] N. Cherkashin, F.-X. Darras, P. Pochet, S. Reboh, N. Ratel-Ramond, A. Claverie, *Acta Materialia* 99, 187-195 (2015).
- [16] F-X. Darras, "Précipitation et contrainte dans le silicium implanté par hydrogène", thèse de l'Université Paul Sabatier (2015).
- [17] O. Moutanabbir, B. Terreault, *J. Chem. Phys.* 121, 7973 (2004).

- [18] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM computer code <http://www.srim.org>.
- [19] S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier, H. Klocker, J. Appl. Phys. 103, 023508 (2008).
- [20] F. Roqueta, "Piégeage d'impuretés métalliques par implantation d'hélium : Applications aux composants intégrés de puissance", thèse de l'Université François Rabelais Tours (2000).
- [21] F. Corni, C. Nobili, G. Ottaviani, R. Tonini, G. Calzolari, G. F. Cerofolini and G. Queirolo, Phys. Rev. B, 56 (12), 7331 (1997).
- [22] O. Marcelot, "Ingénierie de défauts ponctuels pour le contrôle de la diffusion et de l'activation du bore dans le silicium", thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2007).

**Chapitre V : Impact de la position nominale en profondeur du profil  
d'He par rapport au profil d'H et rôle du ratio entre les doses  
d'implantation d'H et d'He sur l'efficacité de formation des cloques**



L'objectif de ce chapitre est, d'abord, de déterminer l'impact de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, et dans un second temps, d'étudier le rôle du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H sur l'efficacité de formation des cloques lors d'une co-implantation d'He puis d'H dans du Si suivi par un recuit. Pour cela, nous avons réalisé deux expériences.

Dans la première expérience, nous avons choisi de fixer l'énergie d'implantation d'H (et donc la position de son profil par rapport à la surface) et de faire varier l'énergie d'implantation d'He de façon à ce que les pics de concentration maximale du profil d'He se trouvent soit moins profond, soit plus profond, soit superposé avec le pic de concentration maximale du profil d'H. Dans tous les cas, les deux espèces sont implantées en utilisant la même dose.

Dans la deuxième expérience, nous avons fixé les énergies d'implantation d'H et d'He, ainsi que la dose d'implantation d'H et c'est la dose d'implantation d'He qui varie. Dans cette expérience, le pic de concentration d'He est localisé 50 nm plus en profondeur que le pic de concentration d'H.

À l'aide d'une combinaison de plusieurs techniques expérimentales, nous caractérisons la position en profondeur, la taille latérale, la hauteur, la densité et la fraction surfacique des cloques qui sont formées après une co-implantation d'He et d'H suivi par un recuit.

Dans le cadre de la première expérience, ces résultats permettent de mettre en évidence que parmi tous les échantillons, la fraction surfacique occupée par les cloques atteint sa valeur maximale lorsque le pic de concentration d'He est localisé plus profondément que le pic de concentration d'H, et ce, quelle que soit la distance entre les deux pics ( $\leq 160$  nm). En revanche, lorsque les pics d'H et d'He sont superposés ou lorsque le pic d'He est localisé moins profondément que le pic d'H, la fraction surfacique occupée par les cloques diminue. Cette diminution est d'autant plus forte que la distance qui sépare les pics d'He et d'H est grande. Lorsque cette distance excède 80 nm, il y a absence de cloques à la surface des échantillons.

Dans le cadre de la deuxième expérience, nous montrons que la fraction surfacique occupée par des cloques ne dépend pas du ratio entre les doses d'He et d'H. Les observations expérimentales conduisent à montrer que l'augmentation du ratio entre les doses d'He et d'H a pour effet d'augmenter la taille moyenne des cloques et de diminuer leur densité.

En utilisant la simulation par éléments finis, nous identifions d'abord la pression dans chaque cloque observée expérimentalement et la quantité totale d'H et d'He hébergée dans toutes les cloques. Nous montrons qu'une variation de la fraction surfacique des cloques, de

leur taille moyenne et de leur densité est directement reliée à la proportion de la dose d'He qui participe à la pressurisation des cavités des cloques. Cette proportion, est exactement égale au ratio entre les doses d'He et d'H lorsque le pic d'He est plus profond que le pic d'H, elle se réduit lors de la superposition des pics d'H et d'He et elle diminue progressivement quand le pic d'He se rapproche de la surface du wafer.

Enfin, nous démontrons que l'He implanté moins profondément que l'H se précipite préférentiellement en forme de nano-bulles. De plus, dans ce cas, le profil d'He est peu modifié par l'implantation successive d'H suivi par un recuit. L'He implanté plus profondément que l'H diffuse vers le profil d'H où il participe à la sur-pressurisation des platelets puis des micro-fissures. Nous montrons que cette différence est reliée principalement à la distribution du dommage formé après une co-implantation d'He et d'H.

## V.1 Introduction

Dans le chapitre IV, nous avons trouvé que l'implantation d'He en premier est plus efficace pour la formation des cloques par rapport à l'implantation d'H en premier. Cette différence a été attribuée à la quantité de dommage accumulée dans la zone où l'H est distribué. Cependant, le profil d'He était systématiquement plus profond que celui d'H. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons donc étudier l'impact de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H sur l'efficacité de formation des cloques dans le silicium après un recuit.

Dans le chapitre III, nous avons supposé que chaque cloque contient un mélange des gaz d'He et d'H<sub>2</sub> et dont la proportion est définie par le ratio entre les quantités d'He et d'H accumulées dans la zone de formation des fissures. Afin de justifier cette hypothèse, dans la deuxième partie de ce chapitre, en gardant toujours le même ordre de co-implantation (He en premier et H en deuxième), nous allons étudier le rôle du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H sur l'efficacité de formation des cloques dans le silicium après un recuit.

## V.2 Variation de l'énergie d'implantation d'He

### V.2.1 Procédure expérimentale

Une plaque de silicium (001) a été oxydée de manière à obtenir une couche d'oxyde d'épaisseur de 25 nm. Cette plaque a été coupée en plusieurs morceaux qui ont ensuite été implantés à température ambiante.

Dans le cadre de la première expérience, les plaques ont été soit implantées uniquement par des ions d'H en utilisant une énergie de 10 keV, soit co-implantées d'abord par des ions d'He avec une énergie comprise dans la gamme de 5 keV à 28 keV puis par des ions d'H en utilisant une énergie de 10 keV comme indiqué dans le Tableau V-1.

$E_{\text{He}}$ (keV)	-	5	8	12	18	22	28
$E_{\text{H}}$ (keV)	10	10	10	10	10	10	10
$\Delta z$ (nm)	-	-80	-50	0	50	120	160

*Tableau V-1 : Conditions d'élaboration des échantillons implantés à température ambiante soit avec des ions hydrogène seul soit avec des ions d'He en premier aux énergies différentes et des ions d'H en deuxième. Les deux espèces ont été implantées à des doses de  $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Le  $\Delta z$  indique la différence entre les positions en profondeur de la concentration maximale d'He et d'H avec pour référence la position de la concentration maximale d'H située à 140 nm en dessous de la surface du wafer.*

Les deux espèces ont été implantées à des doses de  $1.2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . Ces échantillons ont ensuite été recuits à 550°C pendant 30 min sous azote dans un four classique. Les profils des ions implantés obtenus par SRIM [1] sont montrés dans la Figure V-1.

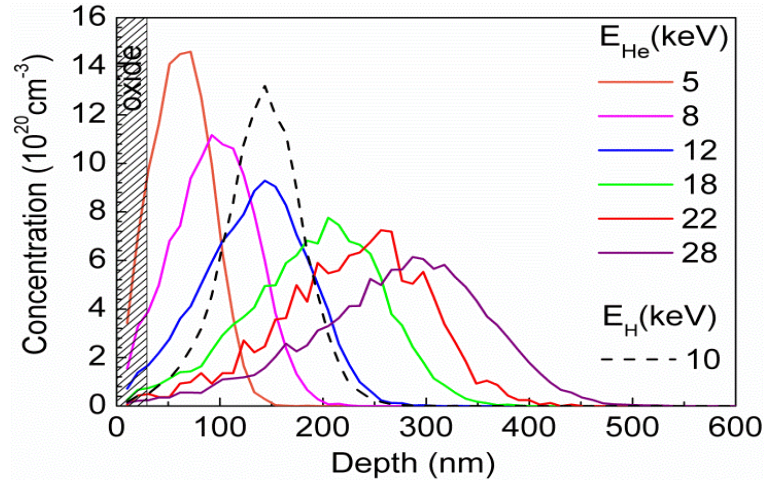


Figure V-1 : Profils des ions simulés par SRIM obtenus pour l'H (tiret) implanté à 10 keV et pour l'He (traits pleins) implanté à différentes énergies avec une dose de  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour chaque espèce.

Une augmentation de l'énergie d'implantation d'hélium conduit à l'élargissement du profil d'He et à la diminution de leur concentration maximale au niveau du pic. Nous voyons que le pic de concentration maximale d'H  $C_H^{\max}$  est localisé à une distance  $z(C_H^{\max}) \cong 140 \text{ nm}$  de la surface du wafer. Les pics de concentration maximale d'He  $C_{He}^{\max}$ , pour une énergie  $E_{He}$  variant entre 5 keV à 28 keV, sont localisés à des distances de 60 nm à 300 nm par rapport à la surface du wafer. En utilisant  $z(C_H^{\max})$  comme référence, nous introduisons un paramètre  $\Delta z = z(C_{He}^{\max}) - z(C_H^{\max})$  qui indique le taux et le sens du décalage du profil d'He par rapport au profil d'H (Tableau V-1). Par exemple, pour  $E_{He} = 5 \text{ keV}$ , la valeur  $\Delta z = -80 \text{ nm}$  est négative ce qui signifie que le profil d'He est décalé à une distance de 80 nm vers la surface par rapport à la position du profil d'H.

### V.2.2 Spectroscopie Raman (non recuit)

La Figure V-2 compare les cinq spectres Raman obtenus dans l'échantillon implanté avec l'H seul et dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier à différentes énergies. Nous allons ici utiliser le spectre Raman obtenu dans l'échantillon implanté par H seul (trait noir) comme référence.

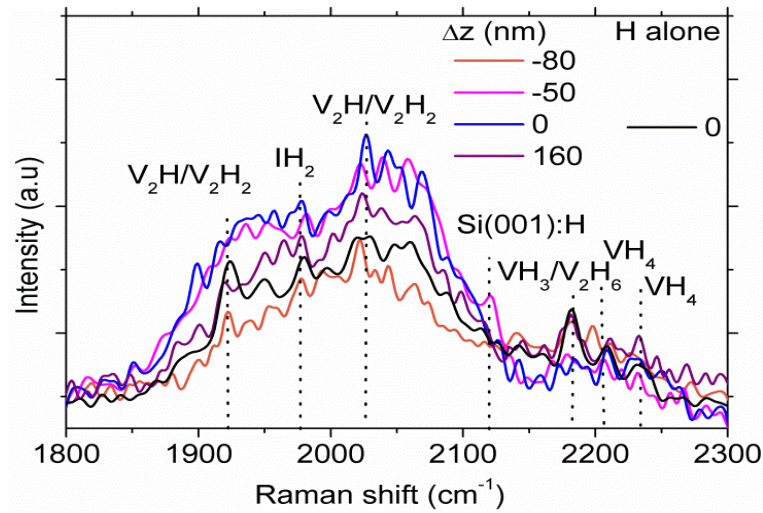


Figure V-2 : Spectres Raman mesurés après une co-implantation d'He en premier à différentes énergies et d'H en deuxième à 10keV en comparaison avec le spectre Raman obtenu après une implantation d'H seul à 10 keV.

Parmi tous les spectres obtenus sur l'ensemble des échantillons co-implantés avec l'He puis l'H, seulement les spectres obtenus après l'implantation d'He à 5keV ( $\Delta z = -80nm$ ) et 28 keV ( $\Delta z = +160nm$ ) montrent des signatures Raman des complexes formés assez similaires en position et en amplitude dans la gamme des hautes fréquences en comparaison avec l'échantillon implanté avec l'H seul. Ce fait indique une formation des précurseurs des platelets en quantité similaire pour ces échantillons. Cependant, dans la gamme des basses fréquences, les spectres Raman correspondant à  $E_{He} = 28$  keV et  $E_{He} = 5$  keV ont leurs intensités respectivement plus grande et plus petite que le spectre obtenu après l'implantation d'H seul. Cette distinction entre les spectres reflète une différence de quantité du dommage accumulé et, donc, une différence de quantité des complexes hydrogénés multi-lacunaires formés. Cette quantité est la plus élevée dans l'échantillon co-implanté avec l'He à 28 keV et moindre dans l'échantillon co-implanté avec l'He à 5 keV. Puisque le dommage intrinsèque à l'implantation d'H à énergie et dose fixées est toujours le même, la différence en dommage accumulé doit venir d'une différence en dommage additionnel créé lors de la destruction de la microstructure induite par l'implantation d'He.

Les spectres correspondant à  $E_{He}=12$  keV ( $\Delta z = 0nm$ ) et  $E_{He}=8$  keV ( $\Delta z = -50nm$ ) ont des signatures Raman des complexes formés très similaires en position et en amplitude. Ils ont leurs intensités respectivement bien plus grande dans la gamme des basses fréquences et plus petite dans la gamme des hautes fréquences par rapport au spectre obtenu après l'implantation

d'H seul. Ces résultats indiquent que le dommage accumulé est bien plus élevé dans ces échantillons que dans l'échantillon implanté avec l'H seul, ce qui conduit à une répartition des atomes d'H préférentiellement parmi des complexes hydrogénés multi-lacunaires et des complexes  $\text{IH}_2$ .

### V.2.3 Nano-bulles, platelets et fissures en MET (après recuit)

La Figure V-3 montre les images MET en section transverse (1-10) des échantillons co-implantés avec l'He en premier à  $E_{\text{He}} = 5 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -80 \text{ nm}$ ) (Figure. V-3 (a)),  $E_{\text{He}} = 8 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -50 \text{ nm}$ ) (Figure. V-3 (b)) et  $E_{\text{He}} = 18 \text{ keV}$  ( $\Delta z = 50 \text{ nm}$ ) (Fig. V-3 (c)) puis recuits à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 min.

Nous observons sur ces images que la microstructure formée après l'implantation d'He à  $E_{\text{He}} = 5 \text{ keV}$ , d'H à  $E_{\text{H}} = 10 \text{ keV}$  et un recuit ultérieur est constituée de deux bandes de défauts qui sont bien séparées (Figure. V-3(a)). La première bande ayant une épaisseur de 50 nm est centrée à une distance de 60 nm de la surface du wafer. Cette bande contient seulement des nano-bulles [2,3]. Leur distribution en profondeur coïncide avec le profil nominal d'He calculé par SRIM. La deuxième bande ayant une épaisseur de 100 nm est centrée à une distance de 100 nm de la surface du wafer. Elle contient des platelets parallèles à la surface (001), des nano-fissures et des nano-bulles. La densité des nano-bulles distribuée dans cette bande est bien plus petite que celle observée dans la première bande. Les platelets ont une taille de moins de 25 nm alors que les nano-fissures atteignent un diamètre qui varie entre 50 nm et 100 nm.

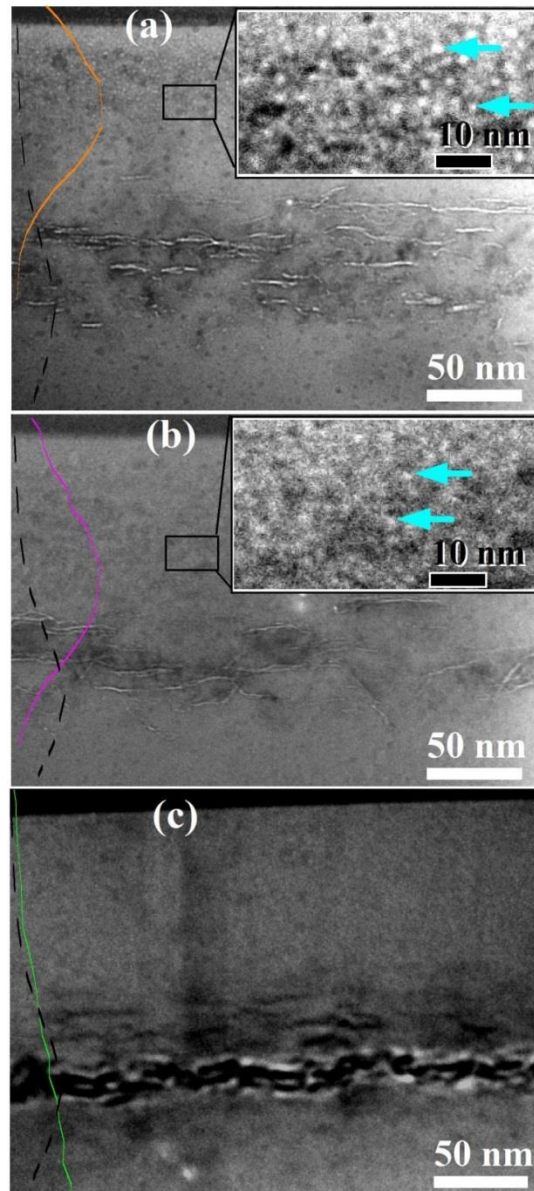


Figure V-3 : Images MET en section transverse (1-10) des échantillons co-implantés avec l'He en premier à : (a)  $E_{He} = 5 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -80 \text{ nm}$ ); (b)  $E_{He} = 8 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -50 \text{ nm}$ ) et (c)  $E_{He} = 18 \text{ keV}$  ( $\Delta z = 50 \text{ nm}$ ) puis recuits à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 min. Les profils d'H (en tiret) et d'He (en trait pleine) calculés par SRIM sont superposés sur les images MET. Les flèches dans les inserts des images (a) et (b) représentent des nano-bulles d'He.

Lorsque l'énergie d'implantation d'He augmente à  $E_{He} = 8 \text{ keV}$ , la bande qui contient seulement des nano-bulles est localisée plus près de la bande qui contient préférentiellement des nano-fissures (Figure. V-3(b)). La première bande est cette fois centrée à une distance de 80 nm de la surface du wafer et son centre coïncide avec la position du pic de concentration d'He calculé par SRIM. Les fissures observées sont distribuées dans la seconde bande épaisse

de 50 nm et dont le centre est assez proche du pic de concentration d'H. Ces fissures ont une taille qui varie de 25 nm à plus de 100 nm. Il y a peu de nano-bulles dans cette bande malgré une densité assez importante d'He dans cette zone d'après SRIM.

Enfin, l'échantillon co-implanté avec l'He en premier à  $E_{\text{He}} = 18 \text{ keV}$  ( $\Delta z = 50 \text{ nm}$ ) contient une seule bande avec des nano-fissures et des micro-fissures (Figure. V-3(c)). Les micro-fissures sont distribuées dans une couche fine de 25 nm d'épaisseur centrée sur la position du pic d'H. Les nano-fissures sont distribués au-dessous et au-dessus de cette couche dans une bande qui coïncide avec le profil d'H.

En comparant ces trois images, nous pouvons conclure que la plupart de la dose d'He implanté à  $E_{\text{He}} = 5 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -80 \text{ nm}$ ) est contenu dans les nano-bulles alors que la plupart de la dose d'He implanté à  $E_{\text{He}} = 18 \text{ keV}$  ( $\Delta z = 50 \text{ nm}$ ) est contenu dans les fissures. L'échantillon implanté avec l'He à  $E_{\text{H}} = 8 \text{ keV}$  ( $\Delta z = -50 \text{ nm}$ ) présente une situation intermédiaire. Ainsi, l'He, implanté au-dessus du profil d'H, ne diffuse pas vers le profil d'H lors d'un recuit, alors que l'He, implanté au-dessous, diffuse.

#### V. 2.4 Cloques (expérience et simulation)

La Figure V-4 montre les images en vue plane obtenues par microscopie optique sur l'ensemble des échantillons co-implantés avec l'He (en premier) aux énergies de 5 keV à 28 keV puis avec l'H à 10 keV et recuits à 550°C pendant 30 min. Ces images permettent de visualiser les cavités des cloques enfouis dans le silicium [4, 5].



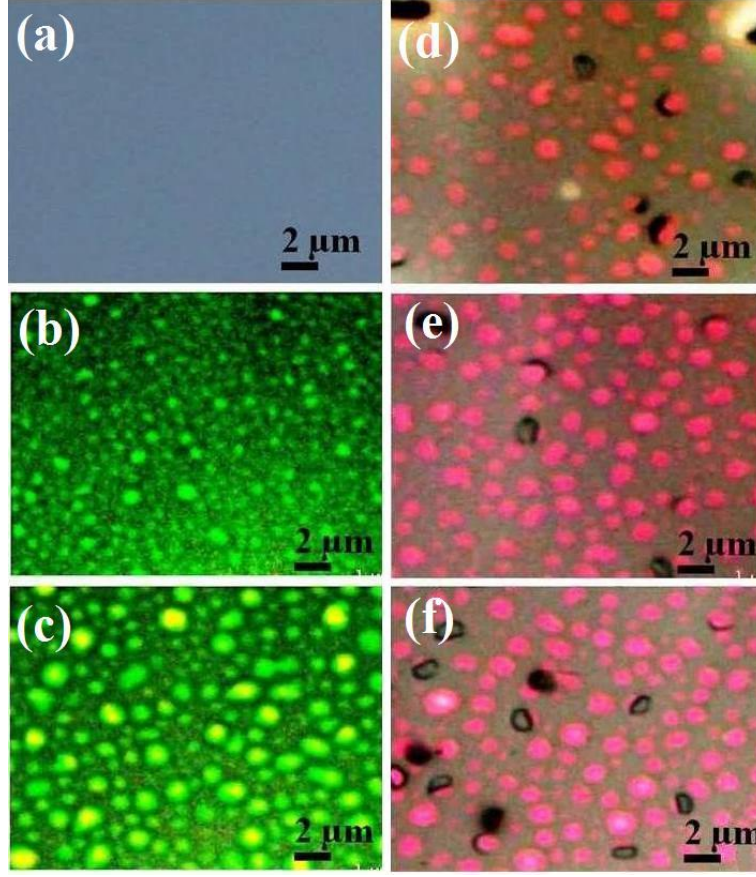


Figure V-4: Images en vue plane obtenues par microscopie optique dans les échantillons co-implantés avec l'He à : (a)  $E_{He}=5$  keV ( $\Delta z = -80nm$ ); (b)  $E_{He}=8$  keV ( $\Delta z = -50nm$ ); (c)  $E_{He}=12$  keV ( $\Delta z = 0nm$ ); (d)  $E_{He}=18$  keV ( $\Delta z = 50nm$ ); (e)  $E_{He}=22$  keV ( $\Delta z = 120nm$ ); (f)  $E_{He}=28$  keV ( $\Delta z = 160nm$ ) puis avec l'H à 10 keV et recuits à 550°C pendant 30 min.

Parmi tous les échantillons, seulement ceux implantés par l'He à  $E_{He} = 5$  keV ( $\Delta z = -80nm$ ) ne contiennent pas de cloques (Figure.V-4(a)). Les cavités sont observées pour tous les autres échantillons (Figure.V-4(b-f)).

Après une analyse statistique de leurs tailles et de leurs densités, nous avons tracé dans la figure V-5 la taille moyenne et la densité des cloques (Figure.V-5(a)) ainsi que la fraction surfacique qu'elles occupent (Figure.V-5(b)) en fonction de l'énergie d'implantation d'He. D'après ces résultats, nous pouvons distinguer deux comportements concernant la formation des cloques selon que le pic de concentration d'He est plus profond que celui d'H ou non. Lorsque l'He est implanté à  $E_{He} = 8$  keV ( $\Delta z = -50nm$ ) les cloques sont les plus petites ( $\langle d \rangle \cong 0.85\mu m$ ), leur densité est la plus grande ( $\langle \rho \rangle \cong 0.7\mu m^{-2}$ ) et leur fraction surfacique est la plus petite (40%). Une augmentation de l'énergie d'implantation d'He jusqu'à  $E_{He} = 18$

keV ( $\Delta z = 50nm$ ) conduit à doubler le diamètre moyen des cloques ( $\langle d \rangle \cong 1.6\mu m$ ), à diminuer leur densité d'un facteur 1.8 ( $\langle \rho \rangle \cong 0.4\mu m^{-2}$ ) et à doubler leur fraction surfacique (80%).

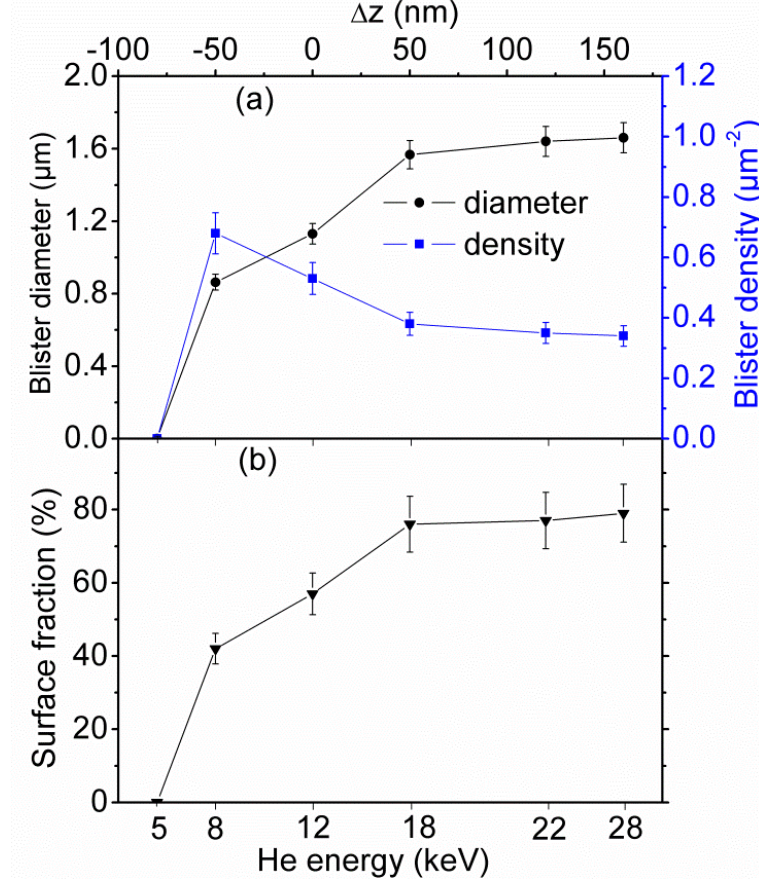


Figure V-5: (a) Diamètre moyen (symboles noir) et densité (symboles bleu) des cloques ;(b) fraction surfacique occupée par les cloques en fonction de l'énergie d'implantation d'He.

Dès que l'énergie d'implantation d'He est supérieure ou égale à  $E_{He} = 18$  keV, c'est-à-dire dès que  $\Delta z \geq 50nm$ , la taille moyenne, la densité et la fraction surfacique des cloques ne dépendent plus de l'énergie d'implantation d'He.

En rappelant que la profondeur où les fissures ont été créées ne dépend que de la position en profondeur du pic d'H (qui est fixée), le phénomène observé en fonction de l'énergie d'implantation d'He est relié seulement à la différence en quantité d'He qui participe à la pressurisation des cloques.

La Figure V-6 montre des images d'AFM caractérisant la morphologie de la surface des échantillons co-implantés avec l'He en premier à différentes énergies puis recuits à 550°C pendant 30 min.

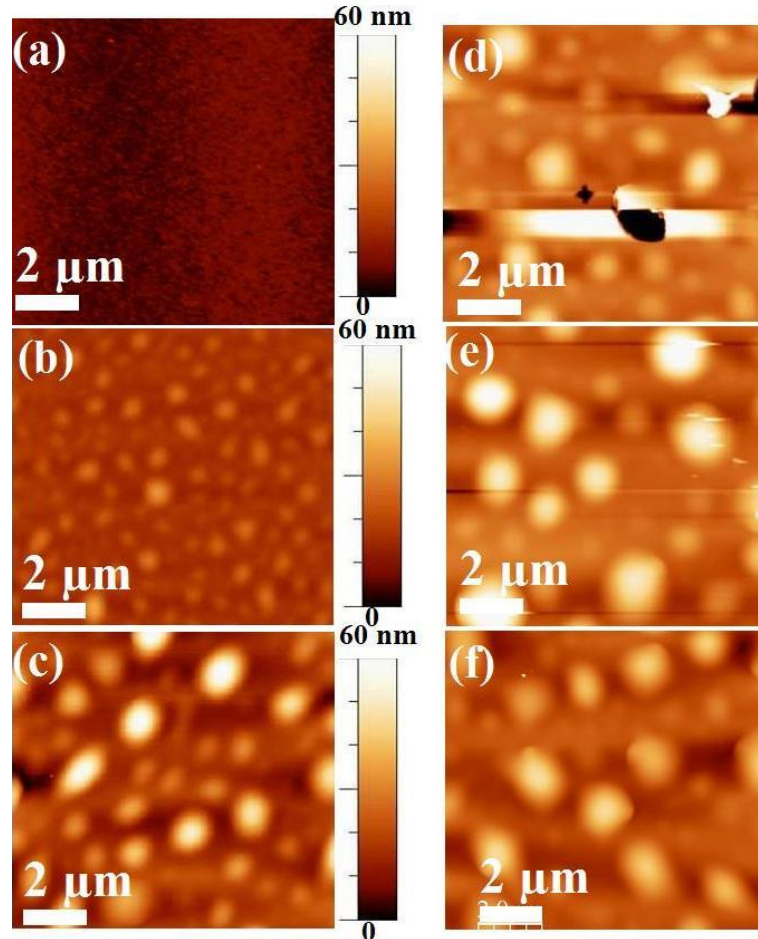


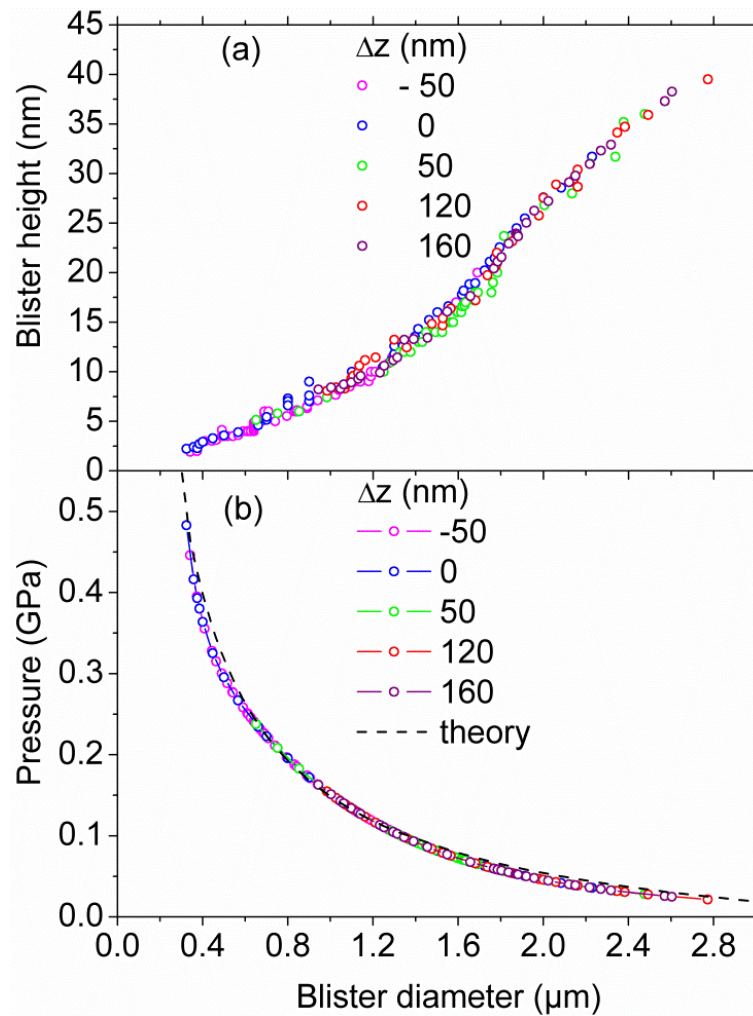
Figure V-6 : Images en vue plane obtenues par l'AFM dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier à (a)  $E_{He}=5$  keV ( $\Delta z = -80nm$ ); (b)  $E_{He}=8$  keV ( $\Delta z = -50nm$ ); (c)  $E_{He}=12$  keV ( $\Delta z = 0nm$ ); (d)  $E_{He}=18$  keV ( $\Delta z = 50nm$ ); (e)  $E_{He}=22$  keV ( $\Delta z = 120nm$ ); (f)  $E_{He}=28$  keV ( $\Delta z = 160nm$ ) puis avec l'H à 10 keV et recuits à 550°C pendant 30 min.

Tout d'abord, l'échantillon implanté avec l'He à  $E_{He} = 5$  keV ( $\Delta z = -80nm$ ) présente une surface plate (Figure.V-6 (a)) ce qui est cohérent avec l'absence de cloques observé dans cet échantillon (Figure.V-4(a)). La surface des autres échantillons est perturbée en raison de la présence des cloques (Figure.V-6 (b-f)). Visiblement, la hauteur d'une cloque est plus petite si leur diamètre est plus petit. Les cloques formées dans les échantillons co-implantés avec l'He à des énergies supérieures à 12 keV ont un diamètre moyen respectivement plus grand que



celles formées dans les échantillons co-implantés avec l'He à une énergie plus basse. De plus, leur hauteur moyenne est également plus grande.

À partir de l'analyse statistique de ces images, nous avons tracé sur la Figure V-7(a) les hauteurs des cloques en fonction des diamètres des cavités des cloques. Ce graphe montre qu'il existe une corrélation quasi-unique entre la hauteur d'une cloque et leur diamètre indépendamment de l'échantillon dans lequel elle a été formée, c'est-à-dire indépendamment de l'énergie d'implantation d'He. Plus le diamètre d'une cloque est grand, plus leur hauteur l'est également. La plus petite cloque, de diamètre de  $0.4\mu\text{m}$ , a une hauteur de  $2.5\text{ nm}$  alors que la plus grande cloque, de diamètre de  $2.8\mu\text{m}$ , a une hauteur de  $40\text{ nm}$ .



*Figure V-7 : (a) Hauteurs des cloques en fonction de leurs diamètres obtenues à partir des images AFM (Fig. V-6(b-f)) dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier à différentes énergies et recuits à 550°C pendant 30 min ;(b)pression à l'intérieur des cavités des cloques en fonction de leurs diamètres obtenus à partir de simulation FEM.*

En utilisant cette relation unique entre la hauteur d'une cloque et leur diamètre (Figure. V-7 (a)), nous avons appliqué la modélisation FEM [6-8] afin de déduire la pression du gaz à l'intérieur des cavités des cloques en fonction de leurs diamètres mesurés expérimentalement (Figure. V-7(b)). Les détails de cette méthode ont été décrits dans le Chapitre III. Comme prévu, la pression dans la cavité d'une cloque est une fonction unique de leur diamètre. De façon surprenante, cette dépendance peut toujours être décrite par l'Eq. III-1 (Figure. V-7 (b) [9], trait noir). Pour rappel, cette équation permet d'associer la pression à l'intérieur d'une cavité d'une cloque à la pression à l'intérieur d'une fissure (localisée profondément où dans un milieu infini) ayant un même diamètre. Le vecteur de Burgers des fissures est décrit par l'équation  $b(d) = (3.5 - d)10^{-4}$  (où  $d$  et  $b(d)$  sont exprimés en  $\mu\text{m}$ ).

### **V.2.5 Densité des molécules remplissant des cloques**

En utilisant la même approche que celle utilisée dans le chapitre III, nous avons utilisé les valeurs de la pression déterminées dans chaque cloque (Fig. V-8 (b)) pour pouvoir estimer les concentrations limites de chaque espèce lorsque ces cloques en sont remplies de façon exclusive. Puis, nous avons déduit les densités de molécules limites d' $\text{H}_2$   $\rho_{\text{H}_2}$  et d'He  $\rho_{\text{He}}$  que les populations de cloques peuvent contenir.

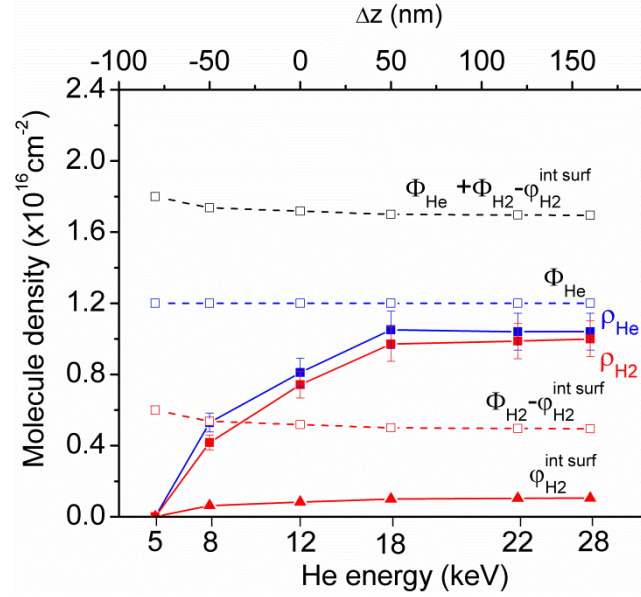


Figure V-8 : Densité de molécules d' $H_2$  qui passent les surfaces internes des cavités des cloques  $\phi_{H_2}^{int.surf}$  (en triangles rouges), densité limite des molécules d' $H_2$   $\rho_{H_2}$  (en carrés rouges pleins) et densité limite des molécules d'He  $\rho_{He}$  (en carrés bleus pleins) qui seraient nécessaires pour pressuriser les cloques observées expérimentalement en fonction de l'énergie d'implantation d'He.

Pour rappel, les valeurs des densités de molécules limites indiquent les densités de molécules d'He ou d' $H_2$  nécessaires pour pressuriser les cloques observées expérimentalement. La densité totale des molécules d' $H_2$   $\phi_{H_2}$  et d'He  $\phi_{He}$  qui remplissent réellement les cloques doit être contenue à l'intérieur de ces limites.

La Figure V-8 montre la densité des molécules d' $H_2$  qui passent les surfaces internes des cavités des cloques  $\phi_{H_2}^{int.surf}$  (en triangles rouges), la densité limite des molécules d' $H_2$   $\rho_{H_2}$  (en carrés rouges pleins) et la densité limite des molécules d'He  $\rho_{He}$  (en carrés bleus pleins) en fonction de l'énergie d'implantation d'He. À titre de comparaison, la dose d' $H_2$   $\phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf}$  ( $\phi_{H_2} = \Phi_H/2$ ) (en carrés rouges vides), la dose d'He  $\phi_{He}$  (en carrés bleus vides) et leur somme  $\phi_{He} + \phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf}$  (en carrés noirs vides) disponibles après l'implantation pour pressuriser les cavités sont montrés sur la même figure.

Nous voyons qu'une augmentation de l'énergie d'implantation d'He de  $E_{He} = 8$  keV ( $\Delta z = -50$  nm) jusqu'à  $E_{He} = 18$  keV ( $\Delta z = 50$  nm) conduit à doubler les valeurs des densités

limites  $\rho_{H_2}$  et  $\rho_{He}$ . Une augmentation supplémentaire de l'énergie d'implantation d'He a peu d'effet sur les valeurs de  $\rho_{H_2}$  et  $\rho_{He}$  par rapport aux valeurs obtenues pour  $E_{He}=18$  keV ( $\Delta z = 50nm$ ). Ainsi, lorsque  $\Delta z < 50nm$ , les cavités des cloques contiennent de moins en moins de molécules au fur et à mesure que l'énergie d'implantation d'He diminue. En revanche, lorsque  $\Delta z \geq 50nm$ , c'est-à-dire pour des gammes d'énergies  $E_{He} \geq 18$  keV, la densité totale des molécules contenues dans les cloques atteint une valeur maximale qui n'augmente pas avec l'énergie d'implantation d'He.

Afin de déterminer les densités des molécules d' $H_2$   $\varphi_{H_2}$  et d'He  $\varphi_{He}$  qui remplissent réellement les cloques, nous avons résolu le système à deux équations Eq. (IV-4) par rapport à  $\varphi_{He}$  en utilisant  $x = \varphi_{He}/(\varphi_{He} + \varphi_{H_2})$  comme variable, ce qui nous donne  $\varphi_{He} = x((1-x)\rho_{H_2} + x\rho_{He})$ . Nous avons déjà montré, dans le chapitre III, que le ratio  $x$  est relié à la proportion entre la densité d'He et d' $H_2$  disponible dans une couche dont l'épaisseur est comprise entre 25 nm et 50 nm et où les fissures se forment.

Pour  $E_{He} \geq 18$  keV, tous les atomes d'He ont diffusé vers le profil d'H et le rapport entre la quantité totale de  $H_2$  (y compris  $\varphi_{H_2}^{int.surf}$ ) et d'He est égal à 0.67, ce qui donne  $x=0.71$ .

Pour  $E_{He} \leq 12$  keV, la densité totale des molécules d' $H_2$ , qui passivent les surfaces internes des cloques ( $\varphi_{H_2}^{int.surf}$ ) et les pressurisent ( $\varphi_{H_2}$ ), reste la même que pour  $E_{He} \geq 18$  keV. D'autre part, les molécules d'He, distribuées en dehors du profil d'H, restent après un recuit à la position où elles se trouvaient avant ce recuit (c'est-à-dire après la co-implantation). Seules les molécules d'He, présentes dans la zone où se superposent les profils d'H et d'He, peuvent contribuer à la pressurisation des platelets et plus tard des cloques. En intégrant les profils d'H et d'He donnés par SRIM (Figure. V-1) dans une couche de 30 nm d'épaisseur centrée à une distance de 140 nm de la surface du wafer, c'est-à-dire dans la couche où les fissures se forment, nous pouvons estimer la densité des molécules d'He dans cette couche et la comparer avec la densité totale des molécules d' $H_2$  et enfin calculer le ratio  $x$ . Finalement, les résultats d'estimation de  $x$ ,  $\varphi_{He}$ ,  $\varphi_{He}/\Phi_{He}$ ,  $\varphi_{H_2}$  et  $2(\varphi_{H_2} + \varphi_{H_2}^{int.surf})/\Phi_H$  sont présentés dans le Tableau V-2.

$E_{He}(keV)$	8	12	18	22	28
x (%)	49	65	71	71	71
$\varphi_{He} (\times 10^{16} cm^{-2})$	0.33	0.60	0.73	0.73	0.73
$\varphi_{He}/\Phi_{He} (\%)$	27	50	61	61	61
$\varphi_{H_2} (\times 10^{16} cm^{-2})$	0.34	0.32	0.30	0.30	0.30
$2(\varphi_{H_2} + \varphi_{H_2}^{int.surf})/\Phi_H (\%)$	66	66	66	66	66

Tableau V-2 : Densités surfaciques et proportions des doses d'atomes He, et de molécules  $H_2$ , ainsi que la proportion des atomes contenue dans les populations des cavités des cloques.

Ces résultats montrent que la portion d'He dans le mélange des gaz diminue de 70% à 50% lorsque l'énergie d'implantation d'He diminue de  $E_{He} = 18$  keV ( $\Delta z = 50nm$ ) à  $E_{He} = 8$  keV ( $\Delta z = -50nm$ ). En même temps, la densité des molécules d'He qui pressurisent les cavités diminue d'un facteur 2. En conséquence, seulement 30% de la dose d'He implantée à  $E_{He}=8$  keV participe à la pressurisation des cloques. Le reste de la dose d'He est répartie parmi des nano-bulles et des platelets (ou nano-fissures) que nous avons observées expérimentalement.

### V.3 Variation de la dose d'implantation d'He

#### V.3.1 Procédure expérimentale

Une plaque de silicium (001) a été oxydée de manière à obtenir une couche d'oxyde d'épaisseur de 25 nm. Cette plaque a été coupée en plusieurs morceaux qui ont ensuite été implantés à température ambiante.

Dans le cadre de cette seconde expérience, les plaques ont été soit implantées uniquement par des ions d'H en utilisant une énergie de 3 keV et une dose de  $0.6 \times 10^{16} cm^{-2}$ , soit co-implantées d'abord par des ions d'He à une énergie de 8keV et une dose de  $0.4 \times 10^{16} cm^{-2}$ ,  $0.6 \times 10^{16} cm^{-2}$ ,  $0.9 \times 10^{16} cm^{-2}$  et  $1.2 \times 10^{16} cm^{-2}$  puis par des ions d'H à une énergie de 3 keV et une dose de  $0.6 \times 10^{16} cm^{-2}$  comme indiqué dans le Tableau V-3. En utilisant  $\Phi_H$  comme référence, nous introduisons un paramètre  $\Phi_{He}/\Phi_H$  qui indique le ratio entre les doses d'H et d'He (Tableau V-3). Ces échantillons ont ensuite été recuits à 550°C pendant 30 min.



$E_{\text{He}}$ (keV)	8	8	8	8
$\Phi_{\text{He}}$ ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	0.4	0.6	0.9	1.2
$E_{\text{H}}$ (keV)	3	3	3	3
$\Phi_{\text{H}}$ ( $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )	0.6	0.6	0.6	0.6
$\Phi_{\text{He}}/\Phi_{\text{H}}$	0.67	1	1.5	2

Tableau V-3 : Conditions d'élaboration des échantillons implantés à température ambiante par des ions d'He à 8 keV par une dose comprise dans la gamme de  $0.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  puis par des ions d'H à 3 keV par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Les profils des ions implantés obtenus par SRIM [1] sont montrés dans la Figure V-9. Le pic de concentration maximale d'H est localisé à une distance de 60 nm de la surface du wafer tandis que celui d'He à 100 nm. Une augmentation de la dose d'He conduit à un profil d'He plus large et à une concentration maximale au pic plus élevée.

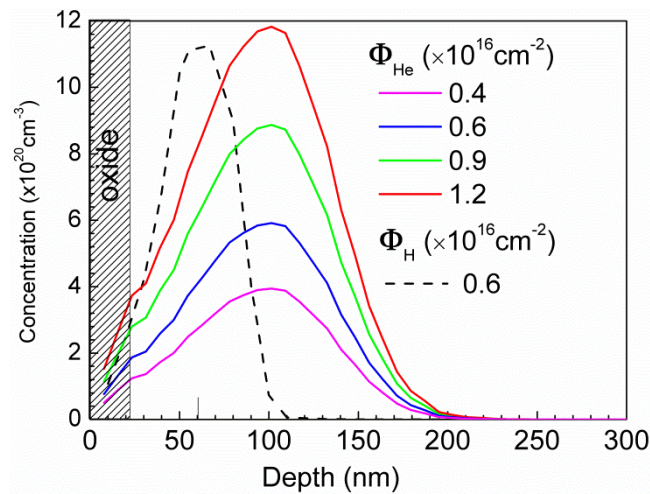


Figure V-9 : Profils des ions d'He (traits pleins) calculés par SRIM pour une énergie de 8 keV et des doses comprises dans la gamme de  $0.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et profil des ions d'H (tiret) calculé par SRIM pour une énergie de 3 keV et une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

### V.3.2 Spectroscopie Raman (non recuit)

La Figure V-10 montre les cinq spectres Raman obtenus dans l'échantillon implanté avec l'H seul et dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier par différentes doses.

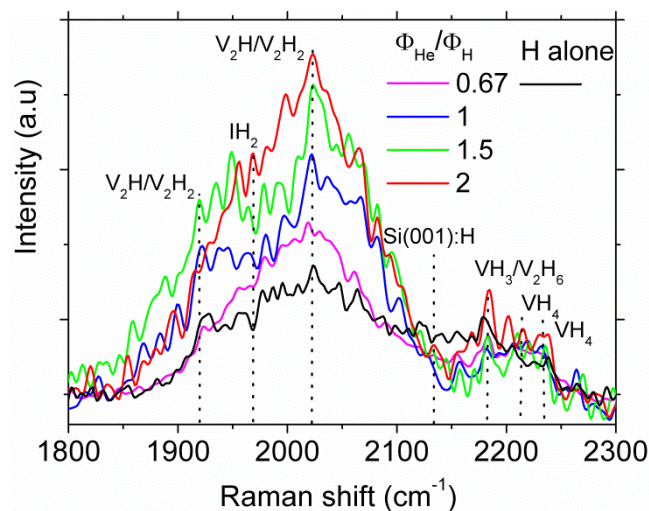


Figure V-10 : Spectres Raman mesurés après co-implantation d'He en premier à 8 keV par différentes doses et l'H en deuxième à 3 keV par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  en comparaison avec le spectre Raman obtenu après une implantation d'H seul à 3 keV par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Nous allons utiliser comme référence le spectre Raman obtenus dans l'échantillon implanté avec l'H seul (trait noir). Par rapport à ce spectre, les spectres obtenus sur l'ensemble des échantillons co-implantés avec l'He par différentes doses montrent la même tendance lorsque la dose d'He augmente, notamment une augmentation d'intensité des spectres dans la gamme des basses fréquences et peu de modification des spectres dans la gamme des hautes fréquences. Ce fait signifie une augmentation du dommage accumulé dans la zone de distribution d'H qui conduit à une répartition des atomes d'H préférentiellement parmi des complexes hydrogénés multi-lacunaires et des complexes  $\text{IH}_2$ . Puisque le dommage intrinsèque à l'implantation d'H à une énergie et une dose fixées est toujours le même, la différence en dommage accumulé doit venir d'une différence en dommage additionnel créé lors de la destruction par des ions d'H de la microstructure formée après l'implantation d'He.

### V.3.3 Cloques (expérience et simulation)

La Figure V-11 montre des images obtenus par SEM (colonne de gauche) et par AFM (colonne de droite) dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier par différentes doses et avec l'H en deuxième à une dose fixée et recuits à 550°C pendant 30 min.

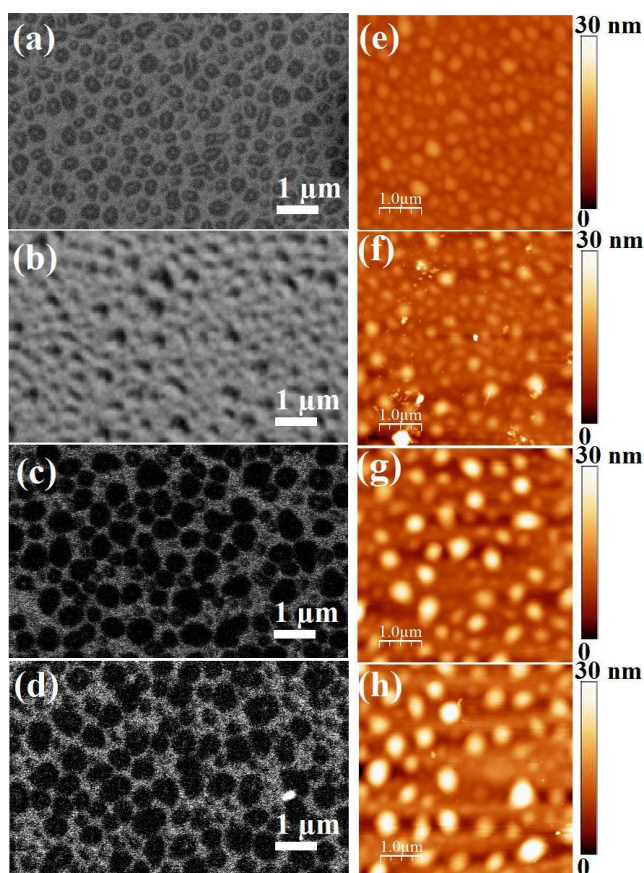


Figure V-11 : Images des cloques obtenues par SEM (colonne de gauche, (a-d)) et par AFM (colonne de droite, (e-h)) dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier à l'énergie de 8 keV par différentes doses et l'H en deuxième à 3 keV par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le rapport  $\Phi_{\text{He}} / \Phi_{\text{H}}$  égale à: (a, e) 0.67, (b, f) 1, (c, g) 1.5 et (d, h) 2.

Les images obtenues par SEM permettent de visualiser les cavités des cloques enfouies dans le silicium alors que les images d'AFM montrent la morphologie de la surface du wafer perturbée par les cloques. Nous voyons que les cloques deviennent plus grandes, plus hautes et que leur densité diminue dès que la dose d'He augmente. L'analyse statistique des populations des cloques nous a permis de suivre l'évolution de leur taille moyenne, de leur

densité ainsi que de la fraction surfacique qu'elles occupent en fonction de la dose d'implantation d'He (Fig. V-12).

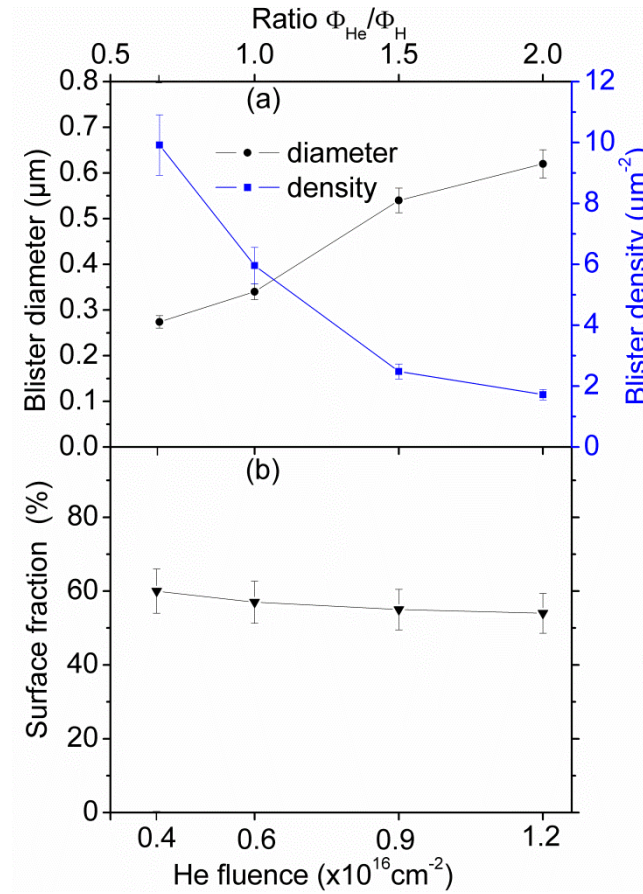


Figure V-12 : (a) Diamètre moyen (en cercles noirs pleins) et densité (en carrés pleins bleus) des cloques; (b) fraction surfacique occupée par les cloques en fonction de la dose d'implantation d'He.

Alors que le diamètre moyen des cloques augmente par un facteur 2 de 0.27  $\mu\text{m}$  à 0.62  $\mu\text{m}$ , leur densité diminue par un facteur 5 de 10  $\mu\text{m}^{-2}$  à 2  $\mu\text{m}^{-2}$  lorsque la dose d'He augmente par un facteur 3 (de 0.4  $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  à 1.2  $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). Dans le même temps, la fraction surfacique occupée par les cloques est quasi-indépendante de la dose d'He et elle est égale à 60% pour une dose d'He de 0.4  $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et à 55% pour une dose d'He de 1.2  $\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Les résultats de la mesure de la hauteur des cloques en fonction de leur diamètre obtenus à partir des images d'AFM (Fig. V-11(e-h)) sont assemblés et montrés sur la Figure V-13 (a).



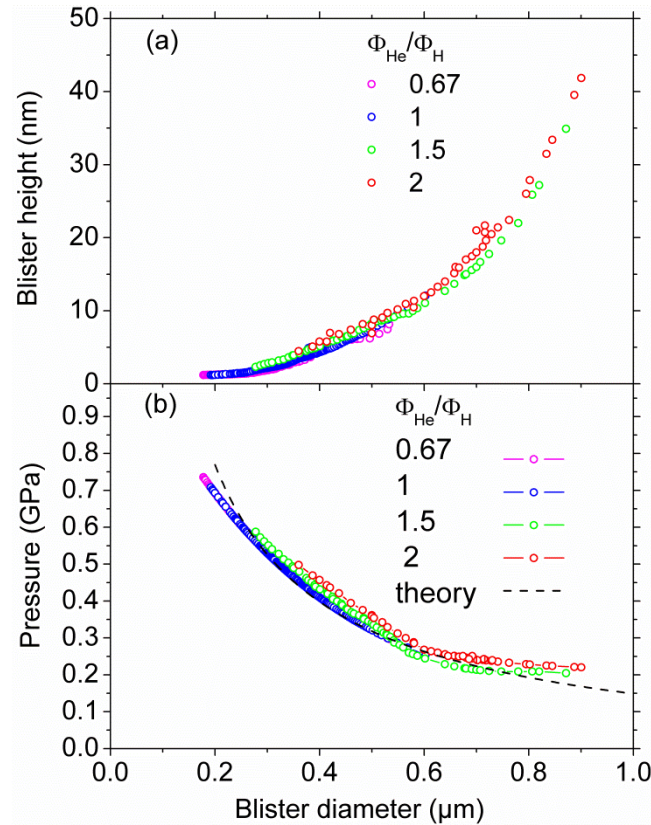


Figure V-13 : (a) Hauteurs des cloques en fonction de leurs diamètres obtenus à partir des images d'AFM (Fig. V-11(e-h)) dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier par différentes doses et avec l'H en deuxième par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et puis recuits à  $550^\circ\text{C}$  pendant 30 min ; (b) pression à l'intérieur des cavités de cloques en fonction de leurs diamètres obtenus à partir la simulation FEM.

De façon analogue aux résultats obtenus dans le chapitre III et dans la première partie de ce chapitre (Figure. V-7 (a)), ce graphe montre que la hauteur d'une cloque ne dépend que de son diamètre, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas de la dose d'He. La plus petite cloque, de diamètre  $0.2 \mu\text{m}$ , se retrouve dans l'échantillon implanté avec l'He par une dose de  $0.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et a une hauteur de 1 nm. La plus grande cloque, de diamètre de  $0.9 \mu\text{m}$ , se trouve dans l'échantillon implanté avec l'He par une dose de  $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et a une hauteur de 42 nm.

En utilisant la relation unique qui existe entre la hauteur d'une cloque et son diamètre, nous avons déduit la pression du gaz à l'intérieur des cavités des cloques en fonction de leurs diamètres mesurés expérimentalement en utilisant la modélisation FEM (Fig. V-13(b)). Ce graphe montre à nouveau l'existence d'une corrélation unique entre la pression et le diamètre

d'une cloque, et qui peut toujours être assez bien décrite par l'expression donnée dans l'Eq. III-1 (Fig. V-13 (b), en tiret noir).

En appliquant la même approche que précédemment, nous avons obtenu la densité surfacique de molécules d' $H_2$  qui passivent les surfaces internes des cavités des cloques  $\phi_{H_2}^{int.surf}$  (en triangles rouges), la densité limite des molécules  $H_2$   $\rho_{H_2}$  (en carrés rouges pleins) et la densité limite des molécules d'He  $\rho_{He}$  (en carrés bleus pleins) en fonction de la dose d'implantation d'He (Fig. V-14).

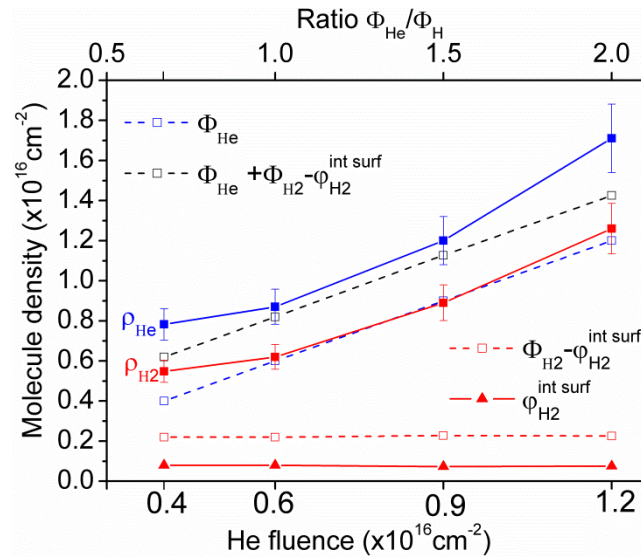


Figure V-14 : Densité surfacique de molécules d'H qui passivent les surfaces internes des cavités des cloques  $\phi_{H_2}^{int.surf}$  (en triangles rouges), la densité limite des molécules  $H_2$   $\rho_{H_2}$  (en carrés rouges pleins) et la densité limite des molécules d'He  $\rho_{He}$  (en carrés bleus pleins) nécessaires pour pressuriser les cloques observées expérimentalement en fonction de la dose d'implantation d'He. La densité totale des molécules d' $H_2$  et d'He qui remplissent réellement les cloques doit être contenue à l'intérieur de ces limites. Les sommes des doses d' $H_2$  et d'He  $\Phi_{He} + \Phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf}$  disponibles après l'implantation et pouvant permettre de pressuriser les cavités sont montrées en carrés noirs vides.

Une comparaison directe entre les valeurs de  $\rho_{H_2}$ , de  $\rho_{He}$  et des sommes des doses d' $H_2$  et d'He ( $\Phi_{He} + \Phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf}$ ) disponibles après l'implantation pour pressuriser les cavités (en carrés noirs vides) nous permet de conclure que toutes les doses d'H et d'He sont contenues à l'intérieur des cloques formées après le recuit indépendamment de si la dose d'He était plus

petite ou plus grande que celle d'H. Ainsi, les proportions des molécules d'He dans le mélange des gaz He et H<sub>2</sub> contenus dans les populations de cloques sont calculées comme  $\Phi_{He} / (\Phi_{He} + \Phi_{H_2} - \phi_{H_2}^{int.surf})$  et les résultats de ces calculs sont indiqués dans le Tableau V-4.

$\Phi_{He} / \Phi_H$	0.67	1	1.5	2
x (%)	65	73	80	84

*Tableau V-4 : Proportions des molécules d'He dans le mélange des gaz He et H<sub>2</sub> contenus dans les populations de cloques formées dans les échantillons co-implantés avec l'He en premier à l'énergie de 8 keV par différentes doses et avec l'H en deuxième à 3 keV par une dose de  $0.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et puis recuits à 550°C pendant 30 min.*

Nous voyons que les cloques formées après une co-implantation d'He et d'H et un recuit contiennent 65% d'He lorsqu'elles sont implantées en proportion de doses  $\Phi_{He} / \Phi_H = 0.67$  et jusqu'à 84% d'He lorsqu'elles sont implantées en proportion de doses  $\Phi_{He} / \Phi_H = 2$ .

#### V.4 DISCUSSION

Dans ce paragraphe, nous discutons des mécanismes mis en jeu lors de l'évolution thermique des structures co-implantées, en fonction de la position nominale en profondeur du profil d'He et du profil d'H, et en fonction du rapport entre les doses d'He et d'H, sur l'efficacité de formation des cloques. À partir des résultats expérimentaux, nous pouvons proposer différents scénarii permettant de rendre compte des similarités et des différences observées sur la taille moyenne et la fraction surfacique des cloques selon leur position en profondeur et selon la quantité d'He et d'H qui les pressurise.

Nous avons trouvé que, lorsque la position nominale du profil d'He est localisée plus profondément que celui d'H, les atomes d'He sont tous piégés dans la zone de distribution de l'hydrogène après un recuit, et ce, quel que soit, le ratio entre les dose d'He et d'H, la distance entre les pics de concentration d'He et d'H et la position en profondeur du profil d'H. Toujours lorsque l'He est implanté « en-dessous » de l'H, nous avons montré l'existence de deux types de défauts étendus formés après un recuit : des nano-fissures et des micro-fissures.

Lorsque la position nominale du profil d'He est localisée moins profondément, ou se superpose avec celui d'H, les molécules d'He distribuées en dehors du profil d'H, restent après un recuit sous forme de nano-bulles à la position où elles se trouvaient avant ce recuit (c'est-à-dire après la co-implantation). Seules les molécules d'He qui sont situées dans la zone où sont superposés les profils d'H et d'He, contribuent à la pressurisation des platelets et des cloques formées à l'intérieur du profil d'H. Enfin, nous avons montré que la séparation complète des profils d'He et d'H conduit, après un recuit, à la formation de deux bandes séparées de défauts, l'une contenant seulement des nano-bulles d'He et l'autre seulement des platelets et des nano-fissures d'H.

Afin de comprendre la raison pour laquelle l'He est piégé préférentiellement soit dans la zone du profil d'He soit dans la zone du profil d'H, nous allons comparer les quantités de dommage accumulé dans ces zones. Dans le chapitre IV, nous avons montré qu'il existe une synergie entre dommage et hydrogène et entre dommage et hélium qui influe sur l'efficacité de formation des précurseurs de platelets, des platelets et des cloques. Nous avons supposé que l'He est piégé dans la zone de distribution d'H en raison de la présence d'un dommage élevé et de complexes hydrogénés contenant des lacunes. À priori, le dommage formé après co-implantation dans la zone de distribution d'H est toujours plus élevé que celui généré par l'implantation d'H seul. Ceci est dû à la destruction des complexes formés après la première implantation. Ce dommage (formé autour du profil d'H) peut être bien inférieur à celui généré dans la zone de distribution d'He par l'implantation d'He. Dans ce cas, le piégeage de l'He est moins efficace dans la zone de distribution d'H que dans la zone de distribution d'He. C'est ce que nous trouvons lors de la diminution de l'énergie d'implantation d'He en conservant la dose implantée.

D'après les profils des ions simulés par SRIM (Figure. V-1), une diminution de l'énergie d'implantation d'He conduit au rétrécissement du profil d'He et à l'augmentation rapide de la concentration maximale au niveau du pic. En conséquence, la concentration maximale de dommage augmente autant que celle d'He. Lorsque le profil d'He est localisé moins profondément que celui d'H, la concentration maximale de dommage généré par l'implantation d'He seul est bien supérieure à la concentration maximale de dommage générée dans la zone de distribution d'H après co-implantation. Par conséquent, l'He reste piégé dans la zone du profil d'He lors d'un recuit.

Pour pouvoir comparer les efficacités de formation des cloques générées par différentes conditions de co-implantation, nous avons combinés les données obtenues à partir des deux



expériences (Tableau V-2 et Tableau V-4). La Figure V-15 montre la surface moyenne des cloques  $\langle \pi r^2 \rangle$  (Figure V-15 (a), cercles noirs), leur fraction surfacique (Figure V-15 (b), triangles noirs) et le ratio d'He dans le mélange de gaz qui pressurisent les cloques (Figure V-15, étoiles bleues) en fonction de la densité totale des gaz (He et H<sub>2</sub>). Les valeurs qui utilisent des symboles pleins et des symboles vides correspondent respectivement à une position des fissures à une distance de  $z(C_H^{\max}) = 60\text{nm}$  et de  $z(C_H^{\max}) = 140\text{nm}$  de la surface du wafer.

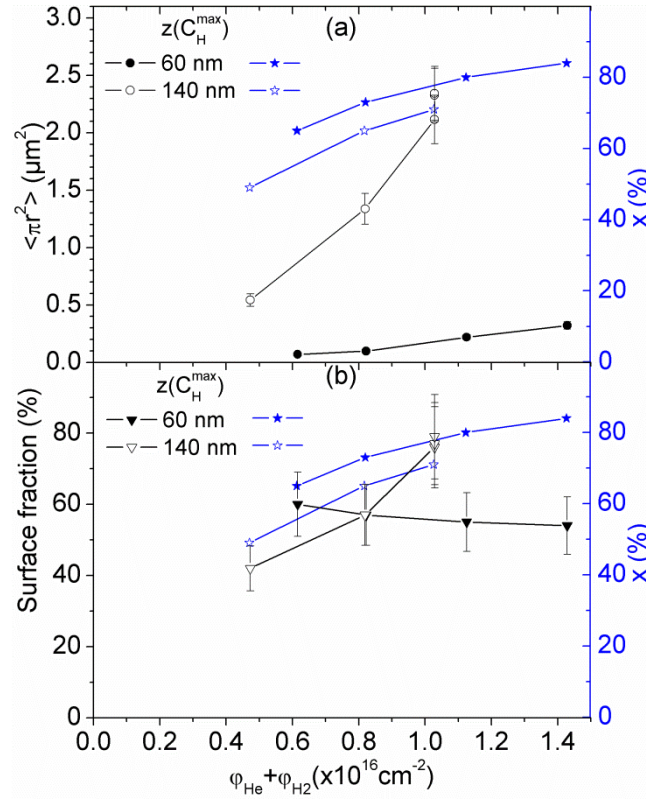


Figure V-15 : Surface moyenne des cloques  $\langle \pi r^2 \rangle$  ((a), cercles noirs), fraction surfacique ((b), triangles noirs) et ratio d'He dans le mélange de gaz qui pressurisent les cloques ((a) et (b), étoiles bleues) en fonction de la densité totale des gaz He et H<sub>2</sub>. Les symboles pleins correspondent à des fissures positionnées à une distance de  $z(C_H^{\max}) = 60\text{nm}$  de la surface du wafer et les symboles vides à une distance de  $z(C_H^{\max}) = 140\text{nm}$ .

Lorsque la somme  $\varphi_{\text{He}} + \varphi_{\text{H}_2}$  (et  $x$ ) augmente, la surface moyenne des cloques  $\langle \pi r^2 \rangle$  augmente pour les deux positions des fissures, mais avec une pente bien plus élevée pour les fissures formées à  $z(C_H^{\max}) = 140\text{nm}$ . En outre, les valeurs de  $\langle \pi r^2 \rangle$  sont presque un ordre de

grandeur plus grandes pour  $z(C_H^{\max}) = 140nm$  que celles obtenues pour  $z(C_H^{\max}) = 60nm$ . Une augmentation de  $\varphi_{He}$  dans le mélange des gaz n'affecte pas la fraction surfacique des cloques formées à  $z(C_H^{\max}) = 60nm$  mais conduit à une augmentation de la fraction surfacique des cloques lorsqu'elles sont formées à  $z(C_H^{\max}) = 140nm$ .

Afin de comprendre ces résultats, nous allons considérer l'évolution de l'énergie élastique des cloques lors de l'augmentation de leurs surfaces et le rôle de l'He sur la pressurisation des cloques en fonction de la position en profondeur qu'elles occupent.

L'énergie élastique d'une cloque a été calculé par FEM par l'intégration de la densité d'énergie élastique dans la matrice du silicium et la couche d'oxyde. Nous avons trouvé que ces valeurs coïncident avec  $E^{el} = 1/2 PV$ .

Nous avons tracé sur la Figure V-16 les valeurs d' $E^{el}$  calculées en fonction de la surface des fissures en utilisant une combinaison de nos résultats expérimentaux et FEM obtenus pour les deux positions des fissures.

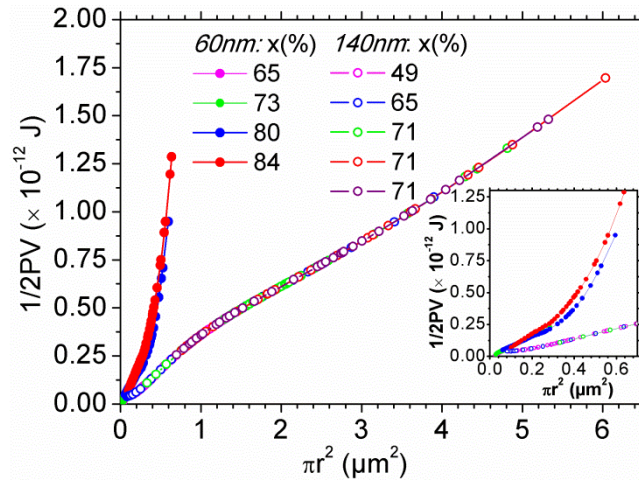


Figure V-16 : Energie élastique  $E^{el} = 1/2 PV$  d'une cloque ( $P \times V$ ), de rayon  $r$  (mesuré expérimentalement), et de volume  $V$  qui subit une pression  $P$  (obtenue par FEM), calculée en fonction de la surface de cette cloque. Les symboles pleins et vides correspondent respectivement aux fissures formées à  $z(C_H^{\max}) = 60nm$  et à  $z(C_H^{\max}) = 140nm$ . Les couleurs des symboles correspondent au ratio d'He dans le mélange de gaz ( $x$ ) et correspondent aux valeurs tracées dans la Fig. V-15.

Nous pouvons analyser les caractéristiques principales de ces graphes. D'abord, pour les deux positions des fissures, l'évolution de PV en fonction de  $\langle r^2 \rangle$  ne dépend pas du ratio d'He dans le mélange de gaz. Ce résultat est consistant avec le fait que la pression, et donc le volume d'une cloque formée à partir d'une fissure localisée à une profondeur donnée, ne dépend pas de  $x$ .

Deuxièmement, l'énergie élastique d'une cloque de  $r$  donné et formée proche de la surface du wafer ( $z(C_H^{\max}) = 60nm$ ) est bien supérieure à l'énergie d'une cloque formée plus profondément ( $z(C_H^{\max}) = 140nm$ ). Cela est principalement dû à la différence de volume entre les cloques.

Finalement, il existe deux régimes quasi-linéaires d'évolution de l'énergie élastique avec la surface d'une cloque en fonction de sa position en profondeur. Cependant, les pentes de ces deux régimes sont très différentes selon si les fissures sont localisées à une distance de 60 nm ou de 140 nm de la surface du wafer.

Pour  $z(C_H^{\max}) = 60nm$ , le taux d'augmentation de l'énergie élastique d'une cloque  $t^{el} = dE^{el}(r)/d(\pi r^2)$  est égal à 0.7 J/m<sup>2</sup> pour une surface de fissure inférieure à 0.3  $\mu m^2$ . Ce taux augmente ensuite considérablement jusqu'à 3.55 J/m<sup>2</sup> pour une surface de fissure supérieure à 0.3  $\mu m^2$  (voir l'insert de la Figure. V-16).

Pour  $z(C_H^{\max}) = 140nm$ ,  $t^{el}$  est égal à 0.4 J/m<sup>2</sup> lorsque la surface de la fissure est inférieure à 1  $\mu m^2$  puis diminue à 0.25 J/m<sup>2</sup> lorsque la surface de la fissure est supérieure à 1  $\mu m^2$ .

Ainsi, les valeurs de  $t^{el}$  obtenues sont toujours plus grande pour  $z(C_H^{\max}) = 60nm$  que pour  $z(C_H^{\max}) = 140nm$ . Pour des surfaces de cloques inférieures à 0.3  $\mu m^2$ ,  $t^{el}$  est deux fois plus grande pour  $z(C_H^{\max}) = 60nm$  et pour des surfaces de cloques supérieures à 0.3  $\mu m^2$  cet écart est d'un ordre de grandeur.

Puisque le taux de croissance des fissures lors du phénomène de coalescence est limité par  $t^{el}$ , la surface moyenne des cloques formées à une distance de 60 nm (de la surface du wafer) devraient être bien inférieure à celle des cloques formées à une distance de 140 nm. De plus, le taux de croissance des cloques devrait être beaucoup plus lent lorsque les cloques atteignent 0.3  $\mu m^2$  pour  $z(C_H^{\max}) = 60nm$  et devrait accélérer pour des cloques au-delà de 1  $\mu m^2$  pour  $z(C_H^{\max}) = 140nm$ .

C'est ce que nous avons trouvé lors de l'estimation de l'énergie élastique des cloques de surface moyenne obtenue pour des positions de fissures de 60 nm et 140 nm par rapport à la surface du wafer (Figure V-17).

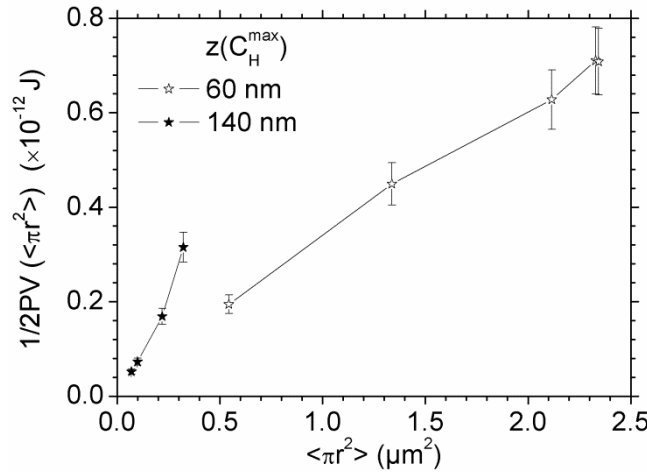


Figure V-17 : Energie élastique d'une cloque ( $1/2 PV(\langle \pi r^2 \rangle)$ ), de surface moyenne  $\langle \pi r^2 \rangle$  et de volume  $V(\langle \pi r^2 \rangle)$  qui subit une pression  $P(\langle \pi r^2 \rangle)$ , calculée en fonction de  $\langle \pi r^2 \rangle$  mesuré expérimentalement. Les symboles pleins et vides correspondent respectivement aux fissures formées à  $z(C_H^{\text{max}}) = 60 \text{ nm}$  et  $z(C_H^{\text{max}}) = 140 \text{ nm}$ .

D'après cette figure, l'énergie élastique d'une cloque de surface moyenne et de fissures formées à une distance de 60 nm augmente plus rapidement que l'énergie élastique des cloques formées à une distance de 140 nm. Ce fait est très visible pour des cloques de  $\langle \pi r^2 \rangle > 1 \mu\text{m}^2$ . Ces variations différentes de l'énergie élastique expliquent pourquoi la surface moyenne des cloques et leur taux de croissance sont bien plus grandes pour  $z(C_H^{\text{max}}) = 140 \text{ nm}$  que pour  $z(C_H^{\text{max}}) = 60 \text{ nm}$  (Fig. V-15 (a)) pour une même augmentation de la quantité de gaz les remplissant.

Alors que la fraction surfacique des cloques formées à  $z(C_H^{\text{max}}) = 140 \text{ nm}$  est très sensible à l'augmentation de  $\varphi_{\text{He}}$  (Fig. V-15 (b)), la fraction surfacique est quasi-indépendante de  $\varphi_{\text{He}}$  pour les cloques formées à  $z(C_H^{\text{max}}) = 60 \text{ nm}$ . Ce fait met encore en évidence un ralentissement de la coalescence des cloques lorsqu'elles sont formées plus proche de la surface du wafer et, de plus, pourrait également indiquer une diminution de l'efficacité de l'He à les pressuriser.

Afin de déterminer l'efficacité de l'He à pressuriser les cloques, nous calculons la pression partielle d'He  $P_{\text{He}}(C_{\text{He}})$  dans le mélange de gaz et sa contribution  $x^P = P_{\text{He}}(C_{\text{He}})/P(C_{\text{He}} + C_{\text{H}_2})$  à la pression totale  $P(C_{\text{He}} + C_{\text{H}_2}) = P_{\text{He}}(C_{\text{He}}) + P_{\text{H}_2}(C_{\text{H}_2})$ . Les concentrations  $C_{\text{He}}$  et  $C_{\text{H}_2}$  sont les concentrations réelles d'He et d'H<sub>2</sub> présents en proportion  $x$  dans une cloque de la taille

donnée. Par définition,  $P(C_{He} + C_{H_2}) = P(C_{He}^{lim}) = P(C_{H_2}^{lim})$  où  $C_{He}^{lim}$  et  $C_{H_2}^{lim}$  sont les concentrations limites d'He et d'H<sub>2</sub> données par des relations  $P(C_{He}^{lim})$  et  $P(C_{H_2}^{lim})$  montrés dans la Fig. III-9 (chapitre III). Ainsi, à condition que le gaz soit constitué de molécules d'un seule type, la contribution d'une molécule à la pression totale est égale à  $P(C^{lim})/C^{lim}$  où  $C^{lim} = C_{He}^{lim}$  pour l'He et  $C^{lim} = C_{H_2}^{lim}$  pour l'H<sub>2</sub>. Dans un mélange de gaz qui génère la même pression, ces contributions restent les mêmes. Nous pouvons donc trouver la pression partielle d'He  $P_{He}(C_{He}) = \frac{C_{He}}{C_{He}^{lim}} P(C_{He} + C_{H_2})$  et la pression partielle d'H<sub>2</sub>  $P_{H_2}(C_{H_2}) = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{lim}} P(C_{He} + C_{H_2})$  qui nous donnent accès à la contribution de l'hélium à la pression totale du gaz  $x^P = \frac{C_{He}}{C_{He}^{lim}} = \frac{C_{He} + C_{H_2}}{C_{He}^{lim}} x$ . Cette relation entre  $x^P$  et  $x$  montre que  $x^P < x$  pour un mélange de gaz réels et  $x^P = x$  pour un mélange de gaz parfaits.

En appliquant cette relation, nous avons tracé sur la Figure V-18 les valeurs de  $x^P$  calculées pour chaque  $x$  en fonction de la surface des fissures localisées à une profondeur de 60 nm (Fig. V-18 (a)) et de 140 nm (Fig. V-18 (b)) par rapport à la surface du wafer.

Pour  $z(C_H^{max}) = 60nm$  (Fig. V-18 (a)), le ratio  $x^P$  est toujours inférieur à la valeur de  $x$  et est quasi-indépendant de la surface de la cloque (dont les valeurs couvrent un intervalle de 0.1  $\mu m^2$  à 0.7  $\mu m^2$ ). Plus  $x$  est petit, plus  $x^P$  est petit. Par exemple, pour une cloque de surface moyenne égale à 0.2  $\mu m^2$ ,  $x^P = 0.57$  pour  $x = 0.65$ , et  $x^P = 0.79$  pour  $x = 0.84$ . Ceci indique que la pression qui règne dans les cloques formées à une distance de 60 nm par rapport à la surface du wafer, n'augmente pas proportionnellement avec la concentration d'He dans le mélange de gaz.

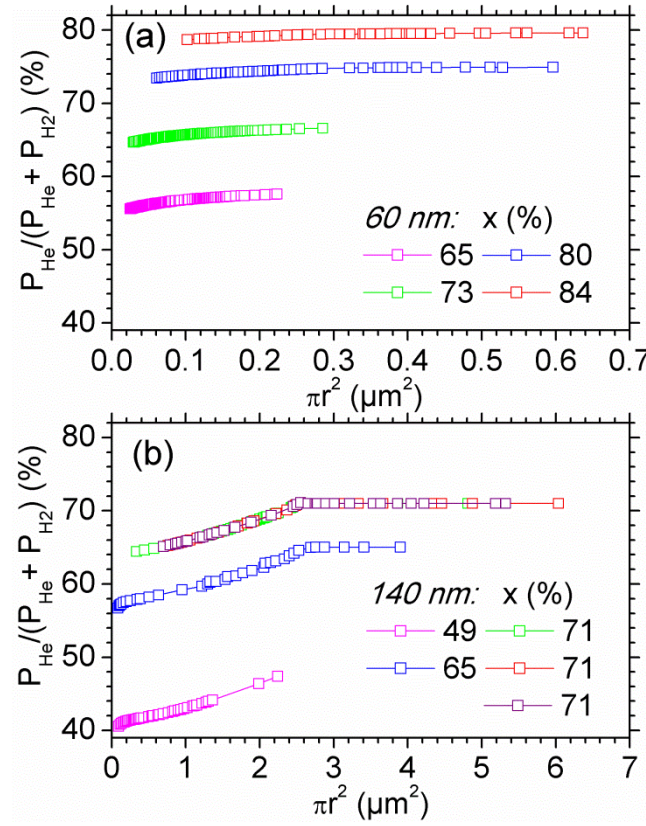


Figure V-18 : Contribution de  $C_{He}$  (présent en proportion  $x$  dans le mélange de gaz) à la pression totale en fonction la surface d'une cloque localisée à une profondeur de 60 nm (a) et de 140 nm (b) par rapport à la surface du wafer.

Pour  $z(C_H^{\max}) = 140 \text{ nm}$  (Fig. V-18 (b)), le ratio  $x^p$  est toujours inférieur à la valeur de  $x$  à condition que la surface de la cloque soit inférieure à  $2.5 \mu m^2$ . Plus  $x$  et  $\pi r^2$  sont petits, plus  $x^p$  est petit lui aussi. Le ratio  $x^p$  augmente linéairement avec  $\pi r^2$  jusqu'à  $2.5 \mu m^2$  puis égale la valeur de  $x$ . Cela indique que la pression partielle d'He dans des cloques d'une taille supérieure à  $2.5 \mu m^2$ , et formées à une distance de 140 nm par rapport à la surface du wafer, augmente proportionnellement avec la concentration d'He dans le mélange de gaz. Sachant que la pression dans des cloques de diamètre supérieure à  $1.8 \mu m$  ( $\pi r^2 > 2.5 \mu m^2$ ) est inférieure à 100 MPa (Fig. V-7 (b)), ce comportement de  $x^p$  en fonction de la surface ( $\pi r^2$ ) correspond à un changement d'état du gaz réel vers l'état du gaz parfait.

En comparant les résultats obtenus pour  $z(C_H^{\max}) = 60 \text{ nm}$  et pour  $z(C_H^{\max}) = 140 \text{ nm}$ , nous pouvons conclure que le ralentissement relatif de la coalescence des cloques proches de la surface du wafer est relié à deux phénomènes. Premièrement, l'augmentation de l'énergie

élastique des cloques en fonction de sa surface est plus élevée pour les cloques proches de la surface. Deuxièmement, l'efficacité des atomes d'He à pressuriser les cloques proches de la surface est plus faible que pour les cloques formées plus profondément.

### V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les mécanismes intervenants dans la formation et l'évolution thermique des différents défauts et complexes formés dans le silicium après co-implantation d'He puis d'H et ceci en fonction soit de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, soit du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H.

Dans la première expérience, le pic de concentration du profil d'H se trouve à une distance de 140 nm par rapport à la surface alors que les pics de concentration du profil d'He se trouvent, soit moins profond, soit plus profond, soit superposé avec le pic de concentration du profil d'H. Dans tous les cas, les deux espèces sont implantées en utilisant la même dose.

Dans la deuxième expérience, le pic de concentration d'He est localisé 50 nm plus profond que le pic de concentration d'H, qui lui-même est localisé à une distance de 60 nm par rapport à la surface. La dose d'implantation d'H est fixée et la dose d'implantation d'He varie.

À l'aide d'une combinaison de techniques expérimentales, nous avons mis en évidence l'influence des dommages formés autour du profil d'H et du profil d'He sur la répartition préférentielle de l'H et de l'He au sein des différents défauts et complexes qui peuvent être formés, après implantation puis recuit.

Nous avons montré que lorsque le profil d'He est localisé moins profondément que celui d'H, la concentration maximale de dommage généré par l'implantation d'He seul est bien supérieure à la concentration maximale de dommage générée dans la zone de distribution d'H après co-implantation. Par conséquent, l'He reste piégé dans la zone du profil d'He lors d'un recuit sous forme de nano-bulles. Lorsque le profil d'He est localisé plus profondément que celui d'H, la concentration maximale de dommage généré dans la zone de distribution d'H après co-implantation est bien supérieure à la concentration maximale de dommage généré par l'implantation d'He seul. Par conséquent, lors d'un recuit, l'He diffuse vers le profil d'H et il est piégé, dans cette zone, à l'intérieur des micro-fissures et des platelets.

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires et de la simulation FEM, nous avons mis en évidence l'effet du ratio d'He, présent dans le mélange de gaz à l'intérieur des cloques localisées à différentes profondeurs, sur leur taux de coalescence.

Nous avons déterminé la pression et la quantité des gaz d'He et d'H<sub>2</sub> qui pressurisent chaque cloque en fonction de leur diamètre et de leur profondeur. Enfin, nous avons estimé les quantités totales de gaz qui pressurisent les populations de cloques. Le résultat d'une telle estimation est que, la pression dans une cloque est indépendante du ratio d'He dans le mélange de gaz et de la profondeur de la fissure. La pression ne dépend donc que du diamètre de la cloque. La pression dans la cavité d'une cloque de taille donnée peut donc toujours être associée à la pression qui règne dans une fissure (formée profondément où dans un milieu infini) de même diamètre comme montré dans le chapitre III.

Nous avons démontré qu'une différence de quantité d'He disponible pour pressuriser les populations de cloques conduit à une différence de taux de coalescence des cloques. Dans le cas où le profil d'He est localisé moins profondément que celui d'H, plus le profil d'He est décalé vers la surface, plus la taille moyenne est petite. Dans le cas où le profil d'He est localisé plus profondément que celui d'H, plus la dose d'He est petite, plus la taille moyenne des cloques est elle aussi petite.

Finalement, nous avons identifié le rôle de la position en profondeur des fissures sur l'efficacité de coalescence des cloques. Les observations expérimentales ont montrés que l'augmentation du ratio entre les quantités des gaz d'He et d'H a pour effet d'augmenter la fraction surfacique occupée par les cloques formées à 140 nm (par rapport à la surface) alors que l'augmentation de ce ratio a peu effet sur la fraction surfacique occupée par les cloques formées à 60 nm (par rapport à la surface). En outre, les valeurs des surfaces moyennes des cloques sont presque un ordre de grandeur plus grande pour les cloques formées plus profondément que pour celles proches de la surface. Nous avons pu expliquer que cette différence du taux de coalescence des cloques est l'effet d'une augmentation de l'énergie élastique des cloques (par rapport à leur surface) bien plus élevée pour les cloques formées proches de la surface. En plus de ce phénomène, la contribution de la pression partielle d'He à la pression totale est plus faible pour les cloques formées proche de la surface du wafer que pour celles formées plus profondément.



**REFERENCES**

- [1] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM computer code <http://www.srim.org>.
- [2] N. Cherkashin, A. Claverie, "Characterization of process-induced defects", in: A. Claverie (ed.), TEM in Micro-nanoelectronics, Chapter, WILEY, ISBN: 9781848213678, 165-193 (2012).
- [3] X. Hebras, P. Nguyen, K.K. Bourdelle, F. Letertre, N. Cherkashin, A. Claverie, NIMB 262, 24 (2007).
- [4] J.-D. Penot, D. Massy, F. Rieutord, F. Mazen, S. Reboh, F. Madeira, L. Capello, D. Landru, O. Kononchuk, J. of Appl. Phys. 114, 123513 (2013).
- [5] S. Personnic, K. K. Bourdelle, F. Letertre, A. Tauzin, N. Cherkashin, A. Claverie, R. Fortunier, H. Klocker, J. Appl. Phys. 103, 023508 (2008).
- [6] N. Enomoto, S. Muto, T. Tanabe, J. W. Davis, A.A. Haasz, J. of Nucl. Mater. 385, 606–614 (2009).
- [7] G. Parry, C. Coupeau, E. Dion, M.-L. David, J. Colin, and J. Grilhé, J. of Appl. Phys. 110, 114903 (2011).
- [8] C. Coupeau, G. Parry, J. Colin, M.-L. David, J. Labanowski, and J. Grilhé, Appl. Phys. Lett. 103, 031908 (2013).
- [9] J. Grisolia, G. Ben Assayag, B. de Mauduit, A. Claverie, R.E. Kroon, J.H. Neethling, MRS Proceedings 681, I3.2 (2001).

## CONCLUSION GENERALE

L'implantation d'hydrogène à forte dose est utilisée dans le procédé Smart Cut™ afin de transférer des couches de silicium assez épaisses ( $>200$  nm) sur un autre substrat. En utilisant l'implantation à très basse énergie, la co-implantation d'H et d'He pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté seul ouvre la voie à un transfert de couches beaucoup plus minces ( $< 50$  nm). Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de l'interaction, près de la surface libre de la plaque, entre l'H et l'He, et les interstitiels et les lacunes qu'ils génèrent, restent à ce jour largement incompris. Pour cela, nous avons étudié les rôles de l'énergie d'implantation d'He et d'H, de l'ordre d'implantation, de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H sur la formation et l'évolution thermique de la microstructure du silicium implanté.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la réduction des énergies d'implantation d'H et d'He sur la formation et le développement, lors d'un recuit, des cloques qui se forment à partir de micro-fissures en l'absence d'un raidisseur collé à la plaque implantée. Nous avons trouvé que pour une position en profondeur de fissure, la hauteur de la cloque qu'elle génère dépend uniquement de son diamètre. Nous avons modélisé par éléments finis (FEM) les caractéristiques des cavités de cloques puis nous avons utilisé ce modèle pour déduire la pression du gaz dans une cavité de cloque à partir de sa hauteur. De là, nous avons pu démontrer que la pression dans une cavité de cloque ne dépend que de son diamètre et non pas des conditions expérimentales (énergie, dose). Nous avons démontré que la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque située à proximité de la surface de la plaque peut être analytiquement calculée comme étant la pression à l'intérieur d'une fissure, enfouie dans un milieu infini, de même diamètre et contenant la même concentration de gaz.

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires et de la simulation FEM, nous avons proposé une nouvelle approche qui permet de déterminer les densités de gaz nécessaires pour pressuriser les cavités de cloques et le ratio d'He, présent dans le mélange de gaz à l'intérieur des cloques. En comparant les densités de gaz, nécessaires pour pressuriser les cavités de cloques observées, avec les doses implantées, nous avons montré que les cavités de cloques ne peuvent pas être pressurisées par des molécules d'H<sub>2</sub> ou d'He seules mais par un mélange de gaz. En outre, après l'implantation à basse énergie et contrairement à ce qui a été proposé dans l'état de l'art, tous les atomes de gaz implantés sont

rassemblés dans les cavités de cloques, ce qui met en évidence l'absence d'exo-diffusion même lorsque les fissures sont situées très près (60 nm) de la surface de la plaque et/ou de l'interface de SiO<sub>2</sub>/Si. Lorsque l'énergie d'implantation augmente, les platelets, à partir desquels les fissures se forment, deviennent plus largement distribués et beaucoup d'entre eux ne participent pas à la formation des cavités de cloques ce qui conduit à une diminution de la proportion de la dose qui contribue à la pressurisation des cavités de cloques. Ainsi, l'échec de la technologie Smart Cut™ conventionnelle à des énergies basses et très basses ne peut pas être attribué à l'exo-diffusion des gaz implantés au voisinage de la surface de la plaque. Par contre, les valeurs des surfaces moyennes des cloques sont presque un ordre de grandeur plus grande pour les cloques formées plus profondément que pour celles proches de la surface. Nous avons pu expliquer que cette différence du taux de coalescence des cloques est l'effet d'une augmentation de l'énergie élastique des cloques, calculée par rapport à leur surface, bien plus élevée pour les cloques formées proches de la surface. Cette étude nous a permis à identifier le rôle de la position en profondeur des fissures sur l'efficacité de coalescence des cloques.

Nous avons ensuite mis en évidence l'effet du ratio d'He, présent dans le mélange de gaz à l'intérieur des cloques localisées à différentes profondeurs, sur leur taux de coalescence. De nouveau, la pression dans une cloque est indépendante du ratio d'He dans le mélange de gaz et de la profondeur de la fissure. La pression ne dépend donc que du diamètre de la cloque. La contribution de la pression partielle d'He à la pression totale est plus faible pour les cloques formées proche de la surface du wafer que pour celles formées plus profondément. Dans le cas où le profil d'He est localisé moins profondément que celui d'H, plus le profil d'He est décalé vers la surface, plus la taille moyenne des cloques est petite. Dans le cas où le profil d'He est localisé plus profondément que celui d'H, plus la dose d'He est petite, plus la taille moyenne des cloques est elle aussi petite. Nous avons démontré que la différence de quantité d'He disponible pour pressuriser les populations de cloques a conduit à cette différence de taux de coalescence des cloques.

Finalement, nous avons étudié le rôle du dommage ionique, c'est-à-dire des défauts résultants de la co-implantation d'He et d'H, sur la formation et l'évolution thermique de la microstructure du silicium implanté. Cette étude a été menée soit en fonction de l'ordre d'implantation, soit en fonction de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, soit en fonction du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H. Nous avons montré que la distribution en profondeur de l'H n'est jamais affectée par la co-implantation d'He. L'He est toujours piégé dans la zone où le dommage est maximal. Lorsque

le dommage est maximal dans la zone du profil d'H, l'He y diffuse et y est piégé dans des nano-bulles et/ou des microfissures. Mais si le dommage généré dans la zone où est distribué l'He est supérieur à celui généré autour du profil d'H, l'He reste piégé en dehors du profil d'H dans des nano-bulles. L'He contenue dans des nano-bulles, quelle que soit leur distribution en profondeur, ne contribue pas à la pressurisation des cloques ce qui ralentit la coalescence des cloques.

Nous avons montré que l'espèce qui est implanté en second tend à détruire les complexes formés après la première implantation, remettant ainsi à disposition du système les constituants de ces complexes qui s'ajoutent ainsi aux défauts de Frenkel créent par la seconde implantation pour former de nouveaux défauts et complexes. La quantité de défauts ponctuels ainsi disponibles dans la zone où l'H est implanté dépend ainsi de l'ordre selon lequel la co-implantation est effectuée. Les ions d'He étant plus lourds et les défauts qu'ils génèrent couvrant le profil d'H, l'implantation de l'He en second met à disposition du système une quantité bien plus grande de défauts ponctuels que lorsque l'H est implanté en second et surtout, que lorsque l'H est implanté seul. Ces différences sont déterminantes vis à vis de la répartition de l'H et d'He parmi des différents complexes pouvant être formés dans la zone où l'H est implanté au cours des phénomènes de précipitation qui suivent les étapes d'implantation et de recuit.

Lors d'un recuit, les complexes hydrogénés multi-lacunaires se transforment en nano-bulles d'He alors que les complexes multi-hydrogénés se transforment en platelets pressurisés par un mélange gazeux formé d'He et d'H<sub>2</sub>. Ainsi, le système évolue différemment au cours du recuit selon la façon dont l'He était réparti, avant recuit, au sein des nano-bulles et des différents complexes hydrogénés.

Finalement, nous avons pu proposer différents scénarii permettant de rendre compte des similarités et des différences mises en évidence tant avant recuit qu'après recuit, à basse ou plus haute température selon le type d'implantation réalisé.

## Annexe

Les couches d'oxyde analysées dans ce travail ont été obtenues par oxydation humide à 800°C. Dans ce cas, la contrainte dans le plan des couches est bi-axiale et compressive [1, 2, 3]. Pour une épaisseur de couche d'oxyde de 25 nm, cette contrainte compressive est estimée à -0.36 GPa [3]. La pression interne du gaz qui remplit les cavités a été calculée en fonction de leur diamètre pour une couche d'oxyde contrainte à -0.36 GPa. Elle est comparée au cas de la couche d'oxyde relaxée déjà calculé dans le chapitre III (Fig. III-8). Le résultat de la comparaison est représenté à la Figure A-1 pour plusieurs énergies d'implantation (i.e. profondeurs et hauteurs présentées au chapitre III).

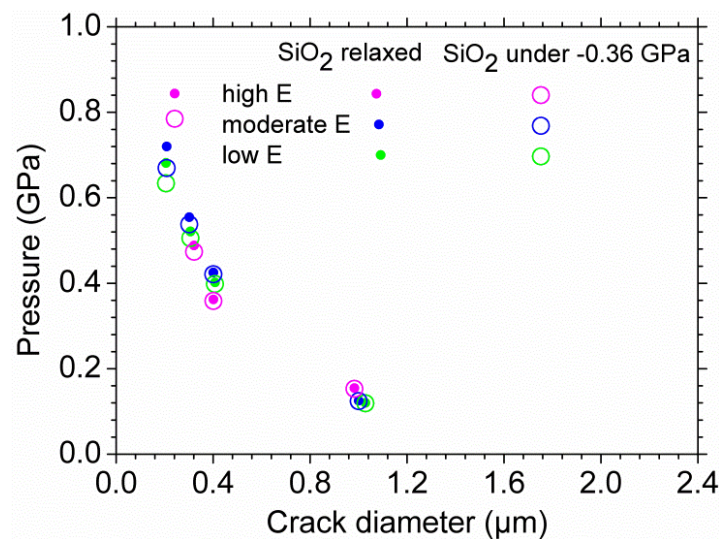


Figure A-1 : Pression à l'intérieur d'une cavité de cloque en fonction de son diamètre, déduite de la simulation FEM. Compilation des résultats correspondant à une haute (symboles violets), moyenne (symboles bleus) et basse (symboles verts) énergie d'implantation. Les points correspondent au cas d'une couche d'oxyde relaxée et les cercles au cas d'une couche d'oxyde contrainte.

Ces résultats montrent que les valeurs de la pression à l'intérieur des cavités de cloque dans l'oxyde contraint sont légèrement inférieures à celles estimées en l'absence de contrainte. La différence maximale, d'environ 7%, apparaît pour des petites cloques de diamètre 0.2 μm puis diminue lorsque le diamètre des cloques augmente pour devenir négligeable à partir d'un diamètre de cloque supérieur à 0.4 μm.

Une telle diminution de la pression à l'intérieur des cavités de cloque indique que nous avons surestimé précédemment la concentration du gaz He et H<sub>2</sub> qui remplit les cavités de

cloque pour les diamètres inférieurs à 0.4  $\mu\text{m}$ . A partir de la Figure III-9, qui décrit la relation entre la concentration de molécules He (ligne bleue) et  $\text{H}_2$  (ligne rouge) et la pression du gaz, mesurée à température ambiante, nous avons déterminé qu'une diminution de la pression à l'intérieur d'une cavité de cloque de diamètre 0.2 $\mu\text{m}$  de 0.72 à 0.67 GPa (l'échantillon implanté à l'énergie moyenne) conduit à une diminution de 5% de la concentration d'He (symboles violets) et de 3 % de la concentration d' $\text{H}_2$  (symboles verts) (Fig. A-2).

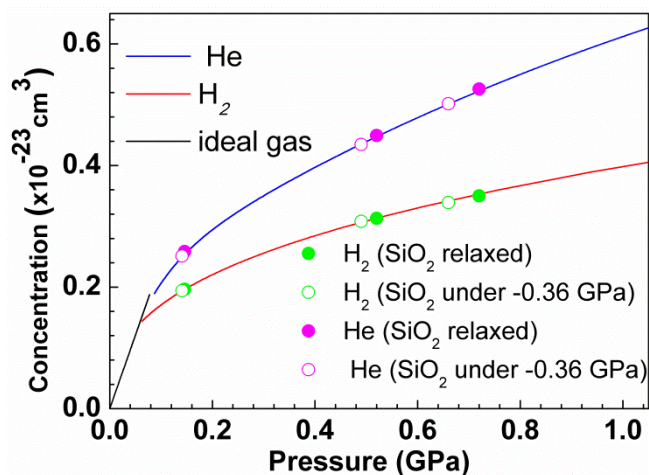


Figure A-2 : Relation entre la concentration de molécules He (ligne bleue) et  $\text{H}_2$  (ligne rouge) et la pression du gaz, mesurée à température ambiante. La ligne noire illustre cette relation dans le cas d'un gaz parfait. Les valeurs de concentration d' $\text{H}_2$  (symboles verts) et d'He (symboles violet) en présence de la contrainte dans la couche d'oxyde (symboles vides) et en absence de contrainte (symboles remplis) sont indiquées pour l'échantillon implanté à l'énergie moyenne.

Cette différence diminue avec l'augmentation du diamètre des cloques et devient négligeable à partir des diamètres des cloques supérieurs à 0.3  $\mu\text{m}$ . Puisque le diamètre moyen des cavités de cloques analysées dans ce travail est toujours supérieur à 0.3  $\mu\text{m}$  (Fig. III-4, Fig. V-5), nous pouvons conclure que l'absence de prise en compte de la contrainte dans la couche d'oxyde dans nos modèles FEM a eu peu d'influence sur les résultats obtenus dans ce travail.

**REFERENCES**

- [1] R. J. Jaccodine and W. A. Schlegel J. of Appl. Phys. 37, 2429 (1966).
- [2] E. Kobeda and E. A. Irene, Journal of Vacuum Science & Technology B 5, 15 (1987).
- [3] E. Kobeda and E. A. Irene, Journal of Vacuum Science & Technology B 6, 574 (1988).

## **Implantation ionique d'hydrogène et d'hélium à basse énergie dans le silicium monocristallin**

L'implantation d'hydrogène à forte dose est utilisée dans le procédé Smart Cut™ afin de transférer des couches de silicium assez épaisses (>200 nm) sur un autre substrat. En utilisant l'implantation à très basse énergie, la co-implantation d'H et d'He pour des doses totales bien plus faibles que celles requises lorsque l'hydrogène est implanté seul ouvre la voie à un transfert de couches beaucoup plus minces (< 50 nm). Cependant, les phénomènes mis en jeu ainsi que les mécanismes responsables de l'interaction, près de la surface libre du wafer, entre l'H et l'He, et les interstitiels et les lacunes qu'ils génèrent, restent à ce jour largement incompris.

Dans ce travail, nous avons tout d'abord déterminé l'effet de la réduction des énergies d'implantation d'H et d'He sur la formation et le développement, lors d'un recuit, des cloques qui se forment à partir de microfissures en l'absence d'un raidisseur collé à la plaque implantée. Une approche basée sur la comparaison entre les caractéristiques dimensionnelles des cloques obtenues expérimentalement et la simulation par éléments finis, nous a permis de déterminer la pression et la quantité d'He et d'H<sub>2</sub> hébergées dans ces cloques. En comparant ces résultats avec les doses d'ions implantées, nous avons pu mettre en évidence l'absence d'exo-diffusion d'He et d'H lors d'un recuit quelle que soit la distance entre la surface et les profils d'ions implantés, qui montre une forte efficacité des cloques à préserver les molécules. Nous avons pu identifier, puis expliquer, la différence en efficacité de coalescence des cloques en fonction de leurs positions en profondeur en la reliant à la variation de l'augmentation d'énergie élastique des cloques par rapport à leur surface.

Nous avons ensuite étudié le rôle du dommage ionique, c'est-à-dire des défauts résultants de la co-implantation d'He et d'H, sur la formation et l'évolution thermique de la microstructure du silicium implanté. Cette étude a été menée soit en fonction de l'ordre d'implantation, soit en fonction de la position nominale en profondeur du profil d'He par rapport au profil d'H, soit en fonction du ratio entre les doses d'implantation d'He et d'H. Nous avons montré que la distribution en profondeur de l'H n'est jamais affectée par la co-implantation d'He. L'He est toujours piégé dans la zone où le dommage est maximal. Lorsque le dommage est maximal dans la zone du profil d'H, l'He y diffuse et y est piégé dans des nano-bulles et/ou des microfissures. Mais si le dommage généré dans la zone où est distribué l'He est supérieur à celui généré autour du profil d'H, l'He reste piégé en dehors du profil d'H dans des nano-bulles. L'He contenue dans des nano-bulles, quelle que soit leur distribution en profondeur, ne contribue pas à la pressurisation des cloques ce qui ralentit la coalescence des cloques. Finalement, nous avons pu proposer différents scénarii permettant de rendre compte des similarités et des différences mises en évidence tant avant recuit qu'après recuit, à basse ou plus haute température selon le type d'implantation réalisé.

**Mot clés :** *co-implantation He-H, simulation par éléments finis, basse énergie, déformation, pression, cloque.*

### **Ion implantation of hydrogen helium at low energy in monocrystalline silicon**

The high dose hydrogen ion implantation is used in the Smart Cut™ process to transfer relatively thick (i.e. >200 nm) Si layers from a donor substrate onto a host material. Hydrogen and helium co-implantation at low energies for a much lower total fluence opens the way for transferring extremely thinner (i.e. <50 nm) layers. However, the phenomena and the mechanisms responsible for the interaction, close to a wafer surface, between H, He, silicon interstitials and vacancies they generate remain poorly understood.

First, we studied the effect of reducing the ion energies during both H and He implantations onto the formation and the development of blisters during annealing. Blisters were formed from the micro-cracks since a stiffener was not bonded to the implanted wafer. An approach, based on the comparison between experimentally obtained size characteristics of blisters with the finite element method simulations, allowed us to deduce the pressure inside blister cavities and the fraction of the implanted fluences used to pressurize them. We showed that even when implanted at very low energy, H and He atoms do not exo-diffuse out of the implanted region during annealing. We were able to identify, and then relate the efficiency of blister coalescence to a variation in the elastic energy of blisters as a function of their depth position.

In a second part, we studied the role of the damage, produced by He and H coimplantation, on the formation and the thermal evolution of the microstructure of the implanted silicon. These investigations were realized as a function of either the order of co-implantation, or the nominal position of the He profile with respect to the H one, or the ratio between He and H fluences. We showed that the H depth distribution was never affected by He co-implantation. Helium was always trapped at the depth where the damage was maximum. When the damage was highest within the H profile, He diffused and was trapped there in the nano-bubbles and /or the blister cavities. However, when the damage was higher within the He profile than within the H one, He remained trapped in the nano-bubbles outside the H profile. Helium contained in the nano-bubbles, whatever their depth distribution, did not contribute to a pressurization of blister cavities that slowed down their coalescence. Finally, we have proposed various scenarios accounting for the similarities and the differences evidenced both before and after annealing at low or higher temperatures depending on the type of realized implantation.

**Key words:** *He-H co-implantation, finite element method, low energy, strain, pressure, blister.*